

**Die Bestimmung von zwölf verschiedenen Metallen in
Abwasser-, Klärschlamm-, Boden- und Pflanzenproben
mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektrometrie**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Kurt Brandau
aus Homberg/Efze**

Marburg 1975

**Die Bestimmung von zwölf verschiedenen Metallen in
Abwasser-, Klärschlamm-, Boden- und Pflanzenproben
mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektrometrie**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Kurt Brandau
aus Homberg/Efze**

Marburg 1975



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 16. 6. 1975

Tag der mündlichen Prüfung am : 25. 6. 1975

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Stork

Mitberichterstatter : Prof. Dr. H. Klamberg

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0061

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Grundlagen der Atom-Absorptions-Spektral- photometrie	7
1) Die AAS mit Flammenanregung	9
2) Die flammenlose AAS	11
C. Bedingungen für die Bestimmung von Metall- spuren mit der AAS	14
1) Verwendete Lösungen und Geräte	14
2) Meßbedingungen	
a) Flamme	16
b) flammenlos	17
3) Auswertung der Meßsignale	20
4) Additionsmethode	21
5) Zeitbedarf	22
6) Bestimmung nach dem Eichkurvenverfahren	23
7) Ermittlung der Nachweisgrenzen	34
8) Einfluß von Säuren auf die Größe der Meßsignale	37
9) Bestimmungen nach der Additionsmethode	
a) Flamme	47
b) flammenlos	54
D. Die Anwendung der AAS zur Spurenbestimmung von Metallen	
I) Literaturübersicht	63
II) Untersuchung von Abwässern und Klär- schlämmen auf Metalle im Raum Marburg und Homberg/Efze	71

	<u>Seite</u>
1) Abwasseruntersuchungen	73
2) Klärschlammuntersuchungen	87
a) Probenahme, Vorbehandlung und Aufschluß von Klärschlammproben	
b) Reproduzierbarkeit der Methode	90
c) Tagesprofil	93
d) 4 - Tage - Profil	99
e) Zusammenfassung der Ergebnisse der Klärschlammuntersuchungen	102
III) Untersuchung von Ackerboden-Proben	104
IV) Metallgehalte in biologischem Material	
1) Aufschluß der Pflanzenproben	110
2) Bestimmung von Metallen in Rüben, Gerste und Weizen	110
3) Bestimmung von Metallen in Gras- proben	118
 E. Zusammenfassung	 123
 F. Literaturverzeichnis	 128

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Inzwischen ist es kaum noch notwendig, über die Überlastung der Umwelt des Menschen durch den Menschen zu reden und auf die Gefahren für die Zukunft der Menschheit hinzuweisen.

Allgemeingut ist auch die Erkenntnis, daß der Umweltschutz nicht die Aufgabe einzelner sein kann, sondern daß auf diesem Gebiet Fachvertreter verschiedener Disziplinen wie Geographie, Geologie, Biologie, Bakteriologie, Radiologie, Chemie, Volkswirtschaft u. a. zusammenarbeiten müssen. Im Rahmen einer solchen Zusammenarbeit hat der analytisch arbeitende Chemiker die Aufgabe, aus der Vielfalt der Methoden geeignete und möglichst vielseitig anwendbare Verfahren auszuwählen. Denn eine Standardisierung der Untersuchungen ist notwendig, damit Ergebnisse verschiedener Untersuchungsgruppen unmittelbar miteinander verglichen werden können.

Die bisherigen Standardmethoden der chemischen Analysen basieren weitgehend noch auf meist nicht genügend empfindlichen klassischen Verfahren. Sie berücksichtigen deshalb die Spurenbestimmung von Schwermetallen nicht. Andere Methoden der Metall-Spurenbestimmung, wie z. B. die Photometrie, erfordern für jedes Metall eine gesonderte Analysenvorschrift. Sie sind daher wenig flexibel und zeitaufwendig und setzen eine große Routine für ihre Durchführung voraus.

Die vorliegende Arbeit soll zur Vereinheitlichung der Metall-Spurenbestimmung durch Anwendung der Atom-Absorptions-Spektralphotometrie beitragen.

Nun müssen sich die Untersuchungen eines einzelnen Bearbeiters notwendigerweise auf ein kleines Teilgebiet

unseres Ökosystems beschränken. Dieses kleine Teilgebiet, das in der vorliegenden Arbeit behandelt wird, ist die Bestimmung der Metalle Aluminium, Silber, Cadmium, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Mangan, Nickel, Blei, Zinn und Zink in Abwässern, Klärschlämmen, Bodenproben und Pflanzen mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektralphotometrie (im folgenden immer als AAS abgekürzt).

Die AAS ist für die Bestimmung von Spurenmetallen in Abwässern, Klärschlämmen, Bodenproben und Pflanzen deswegen eine geeignete Analysenmethode, weil sie eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei relativ geringer Störanfälligkeit aufweist. Außerdem ist die AAS sehr gut für Routinemessungen geeignet, was bei Vorliegen von großen Probenzahlen von Bedeutung ist.

Andere moderne Analysenverfahren, mit denen man ebenfalls Spurenelemente bis zu Konzentrationen im ppb-Bereich erfassen kann, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Polarographie (1), die Massenspektrometrie oder die Neutronenaktivierungsanalyse (1) sind zum Teil störanfälliger oder wesentlich zeitraubender und teurer.

Bestimmungen von Metallspuren in Wasser (2), Abwasser, Boden und Pflanzen mit Hilfe der AAS sind in der Regel wegen der sehr geringen Konzentrationen nur im Graphitrohr möglich, während die Flammenatomisierung bei Klärschlammproben wegen relativ hoher Metallgehalte ausreicht. Die Empfindlichkeit der flammenlosen Bestimmung kann gegenüber der Flammenatomisierung bis zu drei Zehnerpotenzen besser sein.

Das Ziel meiner Untersuchungen ist es, zum einen die Möglichkeiten des Einsatzes der AAS bei Abwasser-, Klärschlamm-, Boden- und Pflanzenanalysen aufzuzeigen,

und zum anderen die Zuverlässigkeit der Methode, d.h. ihre Reproduzierbarkeit, ihre Nachweisgrenzen und ihre Richtigkeit unter den auf dem bearbeiteten Gebiet vorliegenden Bedingungen zu ermitteln.

Das heißt also, daß es zunächst notwendig ist, synthetische Proben zu vermessen. Leider reagiert die AAS sehr empfindlich auf Änderungen der Lösungszusammensetzung (chemische Interferenzen) und der physikalischen Eigenschaften (physikalische Interferenzen).

Es ist deshalb zweckmäßig, nicht mit Eichkurven, die auch aufgrund apparativer Eigenheiten nicht über längere Zeiträume verwendet werden können, sondern nach der Additionsmethode zu arbeiten. Zwar ist die Reproduzierbarkeit der Eichkurve besser (kleinere Standardabweichung) als die der Additionsmethode, dafür ist aber die für das gewählte Einsatzgebiet wichtigere Richtigkeit der Ergebnisse bei der Verwendung der Additionsmethode zuverlässiger.

Da die Additionsmethode einen linearen Kurvenverlauf voraussetzt, muß für jedes Element der Linearitätsbereich durch die Aufnahme von Eichkurven ermittelt werden. Aus den Eichkurven können in Verbindung mit der Standardabweichung des Untergrundes die Nachweisgrenzen und die Anwendungsbereiche berechnet werden.

Die Reproduzierbarkeit ist auch nur an synthetischen Proben durch Wiederholungsbestimmungen zu gewinnen, da die Konzentrationsschwankungen der Metalle in den natürlichen Proben die Standardabweichung der Methode meist weit übersteigen. Die Richtigkeit der Ergebnisse dagegen ist an synthetischen Proben nicht zu kontrollieren. Sie wurde durch Kontrollbestimmungen mit anderen Methoden stichprobenartig überprüft und bestätigt

gefunden.

Große Bedeutung muß auch der Haltbarkeit hochverdünnter Lösungen (3), die in Abhängigkeit vom Material der Aufbewahrungsgefäße Konzentrationsänderungen erfahren können, und der Probenahme beigemessen werden.

Die Bestimmung der Metalle soll dann unter den an den synthetischen Proben erarbeiteten Bedingungen auf die Analyse von Abwässern, Klärschlämmen, Bodenproben und Pflanzen übertragen werden. Diese Proben entstammen hauptsächlich dem Marburger Raum.

Die Untersuchungen sollen mit dazu beitragen, eine Dokumentation der Konzentrationen der oben genannten Elemente im Zeitraum der Anfertigung dieser Arbeit für die später näher bezeichneten Abwässer und Kläranlagen im Raum Marburg zu erstellen. Dies erscheint notwendig, weil ein solcher "Ist-Stand" nicht existiert oder die vorhandenen Werte mit zum Teil anfechtbaren Methoden gewonnen wurden.

Des weiteren soll diese Arbeit erkennen helfen, wie sich die untersuchten Elemente innerhalb eines kleinen Teiles des Ökosystems, nämlich Abwasser-Klärschlamm-Pflanze, verteilen. Es soll dargestellt werden, welchen Kreislauf die Metalle vom Verursacher bis zur Pflanze und damit letzten Endes wieder bis zum Menschen nehmen. Dabei ist von großer Bedeutung, welche Metalle aus dem Klärschlamm besonders leicht und in großer Menge aufgenommen und gespeichert werden können.

Soweit bisher bekannt ist, schädigen Silber, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Nickel, Blei, Zinn und Zink als toxische Metalle menschliches Leben (4). Inwieweit und ab welcher Konzentration Aluminium, Kupfer, Eisen und Mangan negative Einflüsse auf den Menschen ausüben ist noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt.

Der in sehr großen Mengen anfallende Klärschlamm weist neben zum Teil sehr hohen Konzentrationen an toxischen Metallen auch große Phosphat- und Stickstoffmengen auf, die für den Pflanzenwuchs und damit auch für Ertragssteigerungen von Bedeutung sind (5,6,7). Neben diesen Nährstoffgehalten sind unter anderem auch die im Klärschlamm in großen Mengen vorhandenen Elemente Calcium, Magnesium und Natrium lebensnotwendig. Aus diesen Aspekten - hohe Nährstoffgehalte und für die Pflanze lebensnotwendige Mineralsalze - ist sicher kein Einwand gegen die Verwendung von Klärschlamm zur Bodenverbesserung und Düngung zu erheben.

Ein sehr entscheidendes Kriterium für die Verwendbarkeit von Klärschlamm in der Landwirtschaft ist die Herkunft und damit die Zusammensetzung dieses Abfallproduktes. Aus diesem Grunde wurden von mir nur Klärschlammproben des Marburger Raumes analysiert, weil dieses Gebiet in erster Linie landwirtschaftlich genutzt wird und deshalb etwa 90 % des anfallenden Klärschlammes aus Haushalten stammt (7).

Ein weiterer Grund für die Auswahl der Proben war die Verwendung von Klärschlamm aus Marburg/Cappel zur Düngung von Ackerland des Versuchsgutes Rausch-Holzhausen, einer Außenstelle des Institutes für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung in Gießen. Welchen hohen Wirkungsgrad vollbiologisch ausgebaute Kläranlagen erreichen können, sollen unsere Untersuchungen veranschaulichen. Die Belastung des biologisch gereinigten Abwassers darf nicht sehr hoch sein, weil alle diese Wässer in den natürlichen Kreislauf von Bächen, Flüssen und Seen zurückgeführt werden.

Ein Kriterium für die Güteklasse des Wassers kann dabei das Aussetzen von Fischen, insbesondere von Forellenbrut, sein (8).

Die Einwirkungen von toxischen Elementen auf Tiere sind bereits ein wichtiger Gradmesser für zunehmende Metallkontaminationen in unserer Umwelt. Dem analytisch arbeitendem Chemiker bleibt deshalb die Hauptaufgabe, die Bestimmungsmethoden den Proben anzupassen und Vorschläge für die Abhilfe dieser Belastungen zu schaffen.

B. Grundlagen der Atom-Absorptions-Spektralphotometrie

Die AAS als Analysenmethode wurde erst im Jahre 1955 durch Walsh entwickelt (9), obwohl die Kenntnis der physikalischen Grundlagen ins vorige Jahrhundert zurückreicht.

Bei der AAS wird die zu bestimmende Probe in einen atomaren Dampf verwandelt, in dem die meisten Atome im Grundzustand vorliegen. Für die Absorption von Strahlung einer definierten Wellenlänge können nur Atome im Grundzustand in Betracht gezogen werden. Die erste sogenannte Resonanzlinie, die am leichtesten anregbar und gleichzeitig am intensivsten ist, entspricht dem Übergang vom Grundzustand in den tiefsten angeregten Zustand.

Nur bei den sehr einfach gebauten Atomen der Alkali- und Erdalkalimetalle ist die Auswahl einer günstigen Resonanzlinie unproblematisch, während bei Übergangsmetallen mit komplizierterem Atomaufbau oft verschiedene Resonanzlinien mit unterschiedlicher Stärke auftreten. Prinzipiell ist der Nachweis und die Bestimmung jedes Elementes mit Hilfe der AAS möglich. Apparative Schwierigkeiten treten lediglich im Vakuum-UV auf, in dem die Nichtmetalle absorbieren. Aus diesem Grunde werden zur Zeit nur die Metalle und Halbmetalle durch Atom-Absorption bestimmt.

Die Überführung einer Probe in atomaren Dampf erfolgt thermisch durch Flammen verschiedener Brenngase und Oxidantien oder durch elektrisch beheizte Graphitrohre oder Modifikationen hiervon. Da z.B. beim Quecksilber bei Zimmertemperatur wegen seines relativ hohen Dampfdruckes bereits Atome vorliegen, kann in diesem Fall die Absorption in einer Quarzdurchflußküvette gemessen werden (10).

Die Atome im Grundzustand absorbieren Lichtquanten definierter Wellenlängen und gehen in einen energiereicheren Zustand über. Diese Lichtquanten definierter Wellenlängen werden meist in sogenannten Hohlkathodenlampen, in denen jeweils das Spektrum des zu bestimmenden Elementes angeregt wird, erzeugt. Die Absorption der Strahlung der Hohlkathodenlampe beim Durchgang durch die Flamme folgt in Grenzen dem Lambert-Beerschen-Gesetz.

Das eigentliche Meßgerät besteht aus:

- 1) der Lichtquelle, meistens einer Hohlkathodenlampe;
- 2) einer Anordnung, die die Probe in atomaren Dampf umwandelt. In der Regel geschieht das durch eine Flamme, in die mit Hilfe von Luft die Probe zerstäubt wird. Bei neueren Geräten kann die Atomisierung durch ein elektrisch beheiztes Graphitrohr erfolgen. Diese Anordnung erlaubt bessere Meßempfindlichkeiten, weil die Atome eine längere Verweildauer im Strahlengang haben;
- 3) einem Monochromator, der die gewünschte Wellenlänge abtrennt;
- 4) einem Photomultiplier und einem Verstärker neben einem Schreiberausgang für ein Aufzeichnungsgerät.

Wird die Strahlung der Lichtquelle durch einen rotierenden Spiegel in einen Meß- und einen Vergleichsstrahl zerlegt und nach der Absorptionszelle wieder vereinigt, spricht man von einem Zweistrahlgerät, im anderen Falle, ohne diese Aufteilung, von einem Einstrahlgerät. Schwankungen der Lampenemission sowie Änderungen der Detektorempfindlichkeit oder der Verstärkung werden bei einem Zweistrahlgerät weitgehend eliminiert.

Bei den uns zur Verfügung stehenden Meßgeräten handelte es sich um das AAS-Gerät 300 (Einstrahlgerät) mit Graphitrohrküvette HGA 70 und einem Deuteriumuntergrundkompensator und das Zweistrahlgerät 403 mit einem Brennerkopf für Acetylen/Luft der Firma "Boden-seewerk Perkin Elmer". Der Deuteriumuntergrundkompensator hat die Aufgabe, molekulare Absorptionen von Matrix-Verbindungen zu korrigieren. Die Kompensation dieser unspezifischen Lichtverluste erreicht man durch Vergleich der Schwächung der Emissionslinie aus der Hohlkathodenlampe mit der Schwächung des kontinuierlichen Deuteriumspektrums.

1) Die AAS mit Flammenanregung

Die Leistungsfähigkeit der AAS hängt entscheidend vom Absorptionsvolumen, d.h. von der Atomisierungseinheit, ab. Die bei Routineuntersuchungen am häufigsten angewandten Flammensysteme sind Acetylen/Luft und Acetylen/Lachgas. Wegen der relativ niedrigen Brenngeschwindigkeit dieser Flammen haben Schlitzbrennerköpfe die für Absorptionsmessungen günstigste Form (11, 12, 13, 14, 15).

Die Acetylen/Lachgas-Flamme ermöglicht Flammentemperaturen bis zu etwa 3000°C, die z.B. für die Atomisierung von Aluminiumverbindungen, meist Oxide, notwendig sind (16).

Für die meisten anderen Elementbestimmungen ist die Temperatur der Acetylen/Luft-Flamme (bis etwa 2400°C) ausreichend. Die Acetylen/Luft-Flamme bietet gegenüber der Lachgas-Flamme zudem den Vorteil einer wesentlich

kleineren Eigenstrahlung.

Weitere Störungsmöglichkeiten können durch Brenngasschwankungen und durch Ionisation auftreten, die in erster Linie bei Alkali- und Erdalkalimetallen vorkommen, weil ihre Ionisierungsenergien sehr niedrig sind. Chemische Störungen können bei solchen Analysenproben auftreten, deren Metallionen sich mit anderen Bestandteilen der Probe zu stabilen Verbindungen umsetzen, die sich dann nicht vollständig atomisieren lassen (chemische Interferenzen).

Hierzu gehört z.B. die Reaktion von Erdalkalimetallen mit Phosphat.

Eine Verbesserung der Flammenmethode läßt sich durch Vergrößerung des Absorptionsvolumens erzielen. Hierbei brennt die Flamme in einem längeren geheizten Rohr, das horizontal von Licht durchstrahlt wird. Bei dieser Anordnung verweilen die Atome länger im Flammenraum, die Nachweismöglichkeiten werden besser, gleichzeitig besteht aber die Gefahr von Störungen durch diesen apparativen Aufbau (17). Zu den Flammenverfahren mit sehr geringen Störeffekten gehört das Probenboot-Verfahren nach Delves (18). Die meistens flüssige Probe wird in ein Tantal- oder Nickelschiffchen oder -becher ("Boot") eingefüllt. Nach vorsichtiger Trocknung der Probe wird das Boot in die Flamme unter einem Nickelrohr eingeführt, das der Lichtstrahl passiert. Die entstehenden Atome bewegen sich aus dem Probenboot durch ein im Nickelrohr befindliches Loch in den Strahlengang. Sie haben eine längere Verweildauer im Absorptionsvolumen, was die Meßempfindlichkeit steigert. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für Blei- und Cadmiumbestimmungen im Blut.

2) Die flammenlose AAS

Ein großer Fortschritt in der Technik der Atomisierung der Proben war die Entwicklung flammenloser Anregungsmethoden. Als erster atomisierte L'vov (19) Analysenproben in einem elektrisch beheizten Graphittiegel. Eine Weiterentwicklung ist der sogenannte Massmann-Ofen, der in allen Perkin Elmer AAS-Geräten Verwendung findet (20). Dabei wird anstelle eines Graphittiegels ein zylindrisches Graphitrohr, das in wassergekühlte Konen eingespannt ist und durch einen Inertgasstrom, meistens Argon, durchflossen wird, verwendet ("Graphitrohrküvette"). Probenlösungen bis zu einem Volumen von 100 µl können durch ein kleines Loch mit einer Pipette in das Graphitrohr eingespritzt werden.

Durch ein Steuergerät ist es möglich, das Graphitrohr über mehrere Temperaturstufen aufzuheizen und die Intervalle zeitlich vorzuprogrammieren. Dadurch gelingt es, in der ersten Heizstufe bis zu etwa 100°C das Lösungsmittel zu verdampfen.

In der zweiten Heizstufe, in der die Temperaturen wahlweise bis ungefähr 1100°C gesteigert werden können, werden die Probenbestandteile verascht und die bei dieser Temperatur flüchtigen Substanzen entfernt.

In der dritten Heizstufe, in der je nach zu untersuchendem Element die Temperaturen zwischen 1800 und 2700°C vorgewählt werden können, erfolgt die eigentliche Atomisierung. Hierbei befinden sich die Atome etwa 2 bis 3 Sekunden im Strahlengang; die Spitzenabsorption wird gemessen und über einen Verstärker auf einem Schreiber aufgezeichnet.

Im Gegensatz zur Atomisierung in einer Flamme ist bei

der flammenlosen Bestimmung das Meßsignal zeitabhängig. Außerdem ist neben der Konzentration der zu untersuchenden Probe die eingespritzte Flüssigkeitsmenge von großer Bedeutung, da es sich bei dieser Methode um eine Absolutmengenbestimmung handelt.

Die AAS wird also durch den Einsatz der Graphitrohrküvette oder verwandter Konstruktionen zusätzlich zur Spurenmethode eine Mikromethode, was besonders beim Vorliegen nur geringer Probenmengen von großem Nutzen ist. Eine Modifikation der Graphitrohrküvette ist der Graphitrohrföfen nach Langmyhr und Thomassen (21). Für die Heizung wird in diesem Fall im Gegensatz zur elektrischen Widerstandsheizung der Graphitrohrküvette ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld verwendet.

Da bei der Graphitrohrküvette nach Massmann durch die benötigte große elektrische Leistung und die Temperaturprogrammierung das Steuergerät aufwendig und teuer ist, wurde als weitere Variation ein Gerät entwickelt, das unter dem Namen Kohlenstabverdampfer oder Mini-Massmann-Ofen bekannt ist (22).

Hierbei wird ein sehr kleines Graphitrohr (9 x 3 mm) direkt durch elektrischen Strom beheizt, der durch die als Halterung dienenden Graphitstäbe fließt. Die eingespritzte Probenmenge beträgt nur etwa 0,5 µl (23). Die Verdampfung des Lösungsmittels, die Veraschung und die anschließende Atomisierung benötigen nur wenige Sekunden und die verbrauchte elektrische Leistung ist nur etwa halb so hoch wie bei der großen Küvette.

Mit den bisher beschriebenen Methoden sind fast alle Metalle und Halbmetalle quantitativ zu erfassen. Bei der flammenlosen Atomisierung treten aber Schwierigkeiten z.B. bei der Bestimmung von Nickel und Silicium

auf, die beide mit dem Graphit der Küvette Carbide bilden können.

Quecksilber läßt sich sowohl mit Hilfe der Flamme (24) als auch flammenlos nachweisen. Die Erfassungsgrenze ist aber wegen der hohen Flüchtigkeit des Quecksilbers und seiner Verbindungen nicht sehr befriedigend und reicht bei manchen biologischen Proben nicht aus. Wesentlich günstiger ist es, wenn man Quecksilber nicht bei hohen Temperaturen, sondern bei Zimmertemperatur bestimmt. Nach Hatch und Ott (10) wird das Quecksilber aus einer Probelösung in eine nicht beheizte Absorptionsküvette aus Quarz, die im Strahlengang vieler AAS-Geräte montiert werden kann, mit Hilfe eines Stickstoffstromes übergetrieben. Die Absorptionssignale werden wie üblich gemessen.

Die Erzeugung des atomaren Quecksilberdampfes erfolgt meistens durch vorherige Reduktion der Probelösung mit Zinn-II-chlorid.

Die Quecksilberbestimmungsmethode nach Hatch und Ott erlaubt die Bestimmung von Quecksilber bis zu Konzentrationen von 1 ppb in Lösung und ist frei von organischen Matrixeffekten.

Leider stand uns eine Quarzdurchflußküvette zur Bestimmung von Quecksilber nicht zur Verfügung.

C. Bedingungen für die Bestimmung von Metallspuren mit der AAS

In diesem Abschnitt wird auf die verwendeten Lösungen und Geräte näher eingegangen und die Meßbedingungen sowohl der Flammenatomisierung als auch der flammenlosen Atomisierung ausführlich beschrieben. Des weiteren wird das Ausmessen der Meßsignale an einem Beispiel dargestellt und die von uns verwendete modifizierte Additionsmethode erläutert.

Schließlich wird der Zeitbedarf für die Bestimmung der Metallionenkonzentrationen nach den beiden verschiedenen Atomisierungsverfahren angegeben, weil dieser Zeitbedarf für das Aufbewahren der Probenlösungen eine große Rolle spielt.

1) Verwendete Lösungen und Geräte

Die bei allen Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure waren analysenreine Substanzen der Firma E. Merck, Darmstadt. Für das Ansetzen der Probenlösungen und das Auffüllen der Analysen wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser benutzt, ebenso wie bei der Herstellung der Eichlösungen aus AAS-Fixanalalen der Firma Riedel de Haën, Seelze.

Die für die Eichkurven notwendigen Eichlösungen wurden mit Hilfe von Eppendorf-Mikroliterpipetten der Volumina 10, 20, 50 und 100 μ l und mit Oxford-Präzisionspipetten der Volumina 500 und 1000 μ l in geeichten 50- oder 100 ml-Meßkolben angesetzt. Die unterverdün-

ten Eichlösungen mit Metallionenkonzentrationen von 100 und 10 $\mu\text{g/ml}$ wurden ungefähr alle zwei Wochen aus einer 1000 $\mu\text{g/ml}$ -Stammlösung frisch angesetzt.

Die Haltbarkeit der Stammlösung mit einer Metallionenkonzentration von 1000 $\mu\text{g/ml}$ beträgt nach Literaturangaben etwa ein Jahr (25). Die von mir verwendeten Eichlösungen wurden ungefähr alle sechs Monate aus Fixanal-Ampullen frisch hergestellt.

Die unterverdünnten Eichlösungen mit Metallgehalten von 10 und 100 $\mu\text{g/ml}$ konnten bis zu zwei Wochen verwendet werden, weil innerhalb dieser Zeit keine meßbare Abnahme der Metallionenkonzentrationen feststellbar war. Zur Überprüfung der Metallkonzentration älterer Lösungen wurde eine frisch hergestellte Eichlösung mit der zwei Wochen alten unmittelbar nacheinander in einer Acetylen/Luft-Flamme atomisiert.

Lösungen, die länger als vier Wochen in PVC-Flaschen aufbewahrt wurden, zeigten durch Adsorptionseffekte an den Gefäßwandungen bereits geringfügig abnehmende Metallionenkonzentrationen.

Im übrigen sind eingehende Untersuchungen über die Haltbarkeit hochverdünnter Metallsalzlösungen bereits im Schrifttum publiziert (26).

Zur Messung der Lösungen standen zwei AAS-Geräte der Firma Bodenseewerk Perkin Elmer zur Verfügung. Das Zweistrahlggerät vom Typ 403 war mit einem Brennerkopf für Acetylen/Luft ausgerüstet, während der Absorptionsraum beim Einstrahlgerät vom Typ 300 SG aus einer Graphitrohrküvette mit dem zugehörigen Steuergerät HGA 70 bestand.

Zusätzlich verfügte das AAS-Gerät 300 SG über einen Deuteriumuntergrundkompensator. Zu beiden Geräten stand

jeweils ein Schreiber zur Verfügung, mit dem die Meßwerte in Form von Meßpeaks aufgezeichnet wurden. Beim Gerät 403 ist zwar eine digitale Ablesung der Meßwerte möglich, die aber keine Verwendung fand, da uns an einer einheitlichen Meßgröße gelegen war. Deshalb wurden die Peaks bei beiden Geräten mit einem Schreiber aufgezeichnet und ihre Höhe einheitlich in cm ausgemessen. Hierbei konnte das auf Schreiberpapier aufgezeichnete Meßsignal bis auf 0,05 cm genau abgelesen werden.

2) Meßbedingungen

a) Flamme

Beim Flammengerät wurden die Analysenproben über eine Kapillare in einem Brennerkopf zerstäubt und atomisiert. Zur Bestimmung eines Elementes wird abwechselnd bidestilliertes Wasser und die Probe im Brennerkopf zerstäubt. Beim Ansaugen der Probelösung wird in Bruchteilen einer Sekunde ein maximaler Ausschlag erreicht, der einige Sekunden registriert wird. Dann wird mindestens 15 Sekunden lang bidestilliertes Wasser angesaugt, bis wieder ein konstanter Untergrund erreicht ist.

Die Strömungsgeschwindigkeiten von Brenngas und Oxidans werden mit einer Gasregleinheit eingestellt, und zwar betragen sie für das Brenngas Acetylen etwa 30 und für das Oxidans Luft etwa 60 Skalenteile der eingebauten Strömungsmesser. Je nachdem ob mit einer oxidierenden oder reduzierenden Flamme atomisiert werden soll, was sich nach der Art des Elementes richtet, wird die Luftzufuhr verstärkt oder gedrosselt, bis sich ein maximaler Peak für eine Eichlösung vorgegebener Kon-

zentration ergibt. Mit dieser Einstellung wurden dann alle weiteren Eich- und Analysenlösungen vermessen.

b) flammenlos

Bei der flammenlosen Atomisierung und Anregung in der Graphitrohrküvette wurden jeweils 20 µl der Lösungen eingespritzt. Die eingespritzte Probenmenge wurde in drei Stufen thermisch behandelt.

In der ersten Stufe bei 100°C wird das Lösungsmittel verdampft, in der zweiten Stufe wird der Rückstand verascht und in der dritten Stufe atomisiert und angeregt. Bei der HGA 70 sind 7 Programme wählbar, die sich außer bei Programm 1 nur durch die Veraschungstemperatur unterscheiden, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1: Programmstufen bei der HGA 70

Programm	Trocknen (1.Stufe) Temperat.	Veraschen (2.Stufe) Temperat.	Atomisieren (3.Stufe) Temperat.
1	60°C	--	variabel
2	100°C	--	variabel
3	100°C	230°C	variabel
4	100°C	330°C	variabel
5	100°C	490°C	variabel
6	100°C	750°C	variabel
7	100°C	1100°C	variabel

Die Atomisierungstemperatur ist bei allen Programmen variabel und kann je nach Element durch einen Spannungsgregler festgelegt werden. Die Spannung kann dabei zwischen 2 und 10 Volt variiert werden, was Temperaturen zwischen 300 und 2700°C entspricht, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht:

Tabelle 2 : Atomisierungsspannungen und zugehörige Temperaturen

U (Volt)	Atomisierungss- temperatur (°C)
2	ca. 300
3	ca. 860
4	ca. 1300
5	ca. 1600
6	ca. 1820
7	ca. 2020
8	ca. 2220
9	ca. 2400
10	ca. 2700

Für jedes Element, das in der Graphitrohrküvette bestimmt werden soll, sind nun die optimalen Einstellungen am Steuergerät HGA 70 festzulegen.

Bei der Bestimmung von Quecksilber wurden die Temperaturen im Graphitrohr sowohl nach Programm 3 als auch nach Programm 4 vorgewählt. Bei Programm 4 ist die Veraschungstemperatur mit 330°C um 100°C höher als bei

Programm 3. In beiden Fällen wurde mit einer Spannung von 5,5 Volt das Graphitrohr auf etwa 1700°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erfolgt die Atomisierung. Bei allen Untersuchungen von Eichproben dauerte die Trockenperiode 30 Sekunden, die Veraschungszeit 60 Sekunden und die Atomisierungsphase 18 Sekunden. Bei Klärschlammanalysen oder biologischen Materialien wurde die Veraschungszeit je nach Zusammensetzung bis auf maximal 120 Sekunden ausgedehnt, um sicher zu gehen, daß die Probenmatrix vollständig zerstört war. Bei diesen zuletzt angeführten Untersuchungen wurden hinsichtlich Programmstufe und Atomisierungstemperatur die gleichen Bedingungen wie bei den Eichproben gewählt. Die Versuchsbedingungen für die flammenlosen Bestimmungen der Elemente Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Blei und Quecksilber sind in der Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3 : Versuchsbedingungen für die flammenlose Atomisierung

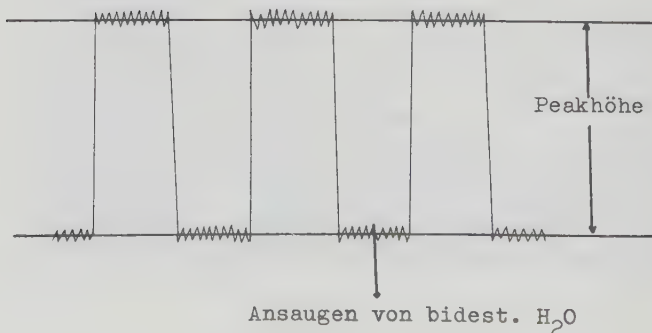
Element	Programm	U (Volt)	Veraschungstem- peratur (°C)	Atomisierungs- temperatur (°C)
Ag	5	8	490	ca. 2220
Al	7	10	1100	ca. 2700
Cd	4	6	330	ca. 1820
Cr	7	9	1100	ca. 2400
Hg	3	5,5	230	ca. 1700
Hg	4	5,5	330	ca. 1700
Pb	6	9	750	ca. 2400

Bei der Atomisierung der Eichlösungen wurde auf den Gebrauch des Deuteriumuntergrundkompensators verzichtet, weil keinerlei Unterschiede zwischen diesen Bestimmungen und solchen ohne Untergrundkompensator auftraten. Bei Klärschlammproben und biologischem Material wurde in der Regel mit Untergrundkompensator gearbeitet, weil hierdurch unspezifische Lichtabsorptionen der Matrix und Rauchpeaks ausgeschaltet werden können.

3) Auswertung der Meßsignale

Die Auswertung der graphisch aufgezeichneten Schreiber-ausschläge erfolgte durch Ausmessen der Peaks. Hierbei wurden von den Mittelwerten der Maximalausschläge die Mittelwerte der Untergrundabsorption subtrahiert. Die Abbildung 1 verdeutlicht an einem Beispiel mit größeren Meßwertschwankungen das Ausmessen der Peakhöhe.

Abbildung 1 : Ausmessen der Peaks



Ein Signal läßt sich noch bis auf 0,05 cm genau ausmessen. Die bei manchen Blindproben auftretenden Absorptionen werden vom Meßwert abgezogen, wobei das Ausmessen der Peaks praktisch vom Maximalwert der Blindlösung bis zum größten Ausschlag der Probenlösung erfolgt.

4) Additionsmethode

Die quantitativen Bestimmungen der Metalle Silber, Aluminium, Cadmium, Kupfer, Chrom, Eisen, Quecksilber, Mangan, Nickel, Blei, Zinn und Zink in den Abwasser-, Klärschlamm-, Boden- und Pflanzenproben wurden mit Hilfe der Additionsmethode durchgeführt. Dafür waren folgende zwei Gründe maßgebend: 1) Aufgrund von apparativen Schwankungen, z.B. Nachlassen der Intensität der Hohlkathodenlampen, sind Eichkurven über einen längeren Zeitraum nicht verwendbar, sondern müssen in relativ kurzen Abständen neu erstellt werden. 2) Beim Vorliegen natürlichen Probenmaterials kann sich die Lösungszusammensetzung ändern. Dadurch können wechselnde chemische und physikalische Interferenzen auftreten, die beim Erstellen der Eichkurve nicht vorlagen. Eichkurven sind nur dann verwendbar, wenn sichergestellt ist, daß bei Eich- und Analysenlösungen exakt die gleichen Bedingungen herrschen. Die Anwendung der Additionsmethode in der üblichen Form, in der zu aliquoten Teilen der Analysenlösung unterschiedliche Mengen an zu bestimmendem Element zugesetzt werden müssen, erfordert einen erhöhten zeitlichen Aufwand an Pipettier-, Auffüll- und Spülarbeit. Deshalb wurde die von F. Balzer (27) entwickelte Variante eingesetzt.

Nach F.Balzer setzt man nach der Ermittlung des Meßsignales für die unbekannte Metallkonzentration unmittelbar zur Analysenlösung kleine Volumina einer relativ hoch konzentrierten Stammlösung mit einer Mikroliterpipette zu. Nach dem Durchmischen kann man gleich mit der Vermessung der ersten Additionsprobe fortfahren. Weitere Additionen der Stammlösung sind, falls notwendig, möglich.

Der durch Zerstäubung entstandene Lösungsverlust ist selbstverständlich zu berücksichtigen. Wie F.Balzer zeigen konnte, beträgt die Volumenverminderung mit hinreichender Reproduzierbarkeit 0,35 ml pro Meßsignal. Auch die Volumenabmessung der Zugaben ist genügend reproduzierbar. Eine eingehende Fehlerdiskussion dieses Verfahrens findet sich ebenfalls bei F.Balzer (27).

5) Zeitbedarf

Mit dem Vermessen der Lösungen wurde unmittelbar nach dem Ansetzen begonnen. Lagen nur synthetische Proben vor, so konnten die Messungen innerhalb eines Tages beendet werden.

Eine Meßreihe mit Umweltproben, die auf dem später beschriebenen Wege naß aufgeschlossen wurden, umfaßte in der Regel 10 bis 13 Analysenlösungen, in denen jeweils die eingangs aufgeführten 12 Elemente bestimmt wurden. Dabei wurde so vorgegangen, daß zunächst die mit Flammenanregung zu bestimmenden Metalle Kupfer, Eisen, Mangan, Zinn und Zink vermessen wurden.

Da für jedes Element eine eigene Hohlkathodenlampe eingebaut werden muß, wurde ein Element nacheinander in den

10 bis 13 Lösungen bestimmt, bevor nach Wechseln der Lampe zum nächsten Element übergegangen wurde. Die Bestimmung dieser 6 Elemente konnte innerhalb eines Tages abgeschlossen werden.

Die Analyse einer Lösung in der Graphitrohrküvette ist wesentlich zeitaufwendiger. Deshalb wurden für die Bestimmung der Metalle Aluminium, Silber, Cadmium, Blei und Quecksilber über die flammenlose Anregung in 10 bis 13 Lösungen etwa drei Tage benötigt. Die quantitative Analyse einer Meßreihe erfordert also einen Zeitaufwand von vier Tagen.

Damit zwischen den einzelnen Untersuchungen keine längeren Wartezeiten entstanden, wurde mit der Messung einer Analysenreihe jeweils am Wochenanfang begonnen.

6) Bestimmung nach dem Eichkurvenverfahren

Bei allen analytischen Untersuchungsmethoden ist es zunächst notwendig, durch Testreihen optimale Arbeitsbereiche zu finden. Diese optimalen Bereiche hängen wesentlich von den apparativen Gegebenheiten der verwendeten Geräte ab.

Bei der AAS ist z.B. die Intensität der Hohlkathodenlampe ein wichtiger Faktor, der die Größe des linearen Bereiches stark beeinflußt. Im linearen Meßbereich, in dem unsere Analysen ausschließlich durchgeführt wurden, spielen außerdem die Art des Absorptionsvolumens, also Flamme oder Graphitrohr, eine ebenso große Rolle wie die Strömungsgeschwindigkeiten der Flammengase oder die Programmabläufe in der Graphitrohrküvette.

Zur Feststellung des optimalen Meßbereiches eines je-

den Elementes ist es also erforderlich, Eichkurven unabhängig von dem zur Bestimmung der Metalle angewendeten Verfahren aufzustellen.

Mit Hilfe der Eichkurve wird nämlich der lineare Meßbereich herausgefunden, der es erst erlaubt, die maximale Zugabedosis bei der Additionsmethode zu ermitteln. Aus dem linearen Teil der Eichkurven lassen sich außerdem die Nachweisgrenzen bestimmen.

In der folgenden Tabelle 4 ist aufgeführt, für welche Elemente unter welchen Atomisierungsbedingungen Eichkurven erstellt wurden.

Tabelle 4 : Eichkurven der untersuchten Metalle

flammen-	Ag	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn		Pb	Sn	
los												
Flamme					Cu	Fe		Mn	Ni		Sn	Zn

Für Kupfer, Eisen, Mangan und Zink genügt im allgemeinen eine Bestimmung der Metallgehalte durch Flammenatomisierung, weil diese Elemente meistens in größeren Konzentrationen vorhanden sind.

Nickel wurde deshalb ausschließlich mit Hilfe der Acetylen/Luft-Flamme bestimmt, weil eine flammenlose Atomisierung im Graphitrohr keine auswertbaren Meßergebnisse liefert. Das liegt in erster Linie daran, daß Nickel mit Kohlenstoff Carbide bildet und dadurch eine vollständige Atomisierung verhindert wird.

Auch für die Zinn-Eichkurve konnte lediglich einmal ein guter Korrelationskoeffizient ($r=0,9997$), der sich

jedoch nicht reproduzieren ließ, erreicht werden. Aus diesem Grunde wurde Zinn nur mit Hilfe der Flamme atomisiert.

Beim Zink konnten mit der flammenlosen AAS keine reproduzierbaren Meßwerte erzielt werden. Die Ursachen hierfür konnten nicht geklärt werden.

Zum Aufstellen der Eichkurven wurden 5 bis 10 Meßlösungen steigender Metallionenkonzentrationen jeweils frisch angesetzt und im Anschluß daran mittels der AAS untersucht.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Eichkurvenerstellung zusammengefaßt. Die Tabelle enthält außerdem die nach dem in einem späteren Abschnitt beschriebenen Verfahren ermittelten Nachweisgrenzen.

Da die Bestimmungen an der Nachweisgrenze naturgemäß mit großen Fehlern behaftet sind, wurde als niedrigster Punkt der Eichkurve eine Konzentration gewählt, die deutlich größer als die Nachweisgrenze ist. Die in der Tabelle 5 angegebenen Linearitätsbereiche wurden, wie am Beispiel des Zinks demonstriert werden soll, ermittelt.

Tabelle 5 : Eichkurven (Flamme und flammenlos)

	Metall	Nachweis- grenze(ug/ml)	Linearitäts- bereich(ug/ml)	Eich- pkte.	Korrel.- koeff.	Güte- koeff.
Flammen- anregung	Cu	0,05	0,15 - 5	10	0,9998	1,61%
	Fe	0,05	0,15 - 5	10	0,9997	2,13%
	Mn	0,10	0,20 - 3	10	0,9999	3,62%
	Ni	0,20	0,30 - 9	10	0,9994	2,37%
	Sn	10,0	20 - 300	10	0,9864	16,91%
	Zn	0,01	0,02 - 1	10	0,9999	1,21%
flammenlose Anregung		<u>ng/ml</u>	<u>ng/ml</u>			
	Ag	1	5- 50	8	0,9990	7,30%
	Al	40	100-2000	7	0,9980	4,81%
	Al	40	100-3500	10	0,9950	8,21%
	Cd	0,1	1- 5	8	0,9957	5,89%
	Cr	5	50- 350	7	0,9986	5,78%
	Cu	5	20- 320	10	0,9966	8,96%
	Fe	5	20- 320	10	0,9944	12,84%
	Hg-4	250	1000-3000	5	0,9886	5,29%
	Hg-3	250	2000-6000	5	0,9940	4,63%
	Mn	2,5	20- 320	10	0,9979	5,63%
	Pb	5	5- 500	9	0,9985	6,32%
	Sn	200	1000-7000	7	0,9771	11,12%

* Der Gütekoeffizient läßt sich nach J.Knecht und G.Stork (Z.Anal.Chemie 270,97 - [1974]) berechnen nach der Gleichung

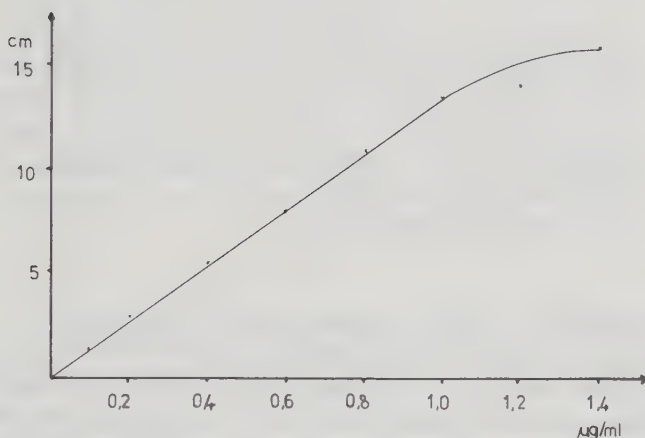
$$g = \sqrt{\frac{\sum (\% \text{ Abweichung})^2}{n - 1}}$$

wobei % Abweichung $\frac{x_{\text{zurückgerechnet}} - x_{\text{gegeben}}}{x_{\text{gegeben}}} \cdot 100$ ist.

Je besser die Eichpunkte auf der Eichkurve liegen, umso kleiner wird der Gütekoeffizient.

Zink-Eichproben im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,4 $\mu\text{g/ml}$ wurden vermessen und dabei der in der Abbildung 2 dargestellte Eichkurvenverlauf erhalten.

Abbildung 2 : Zink-Eichkurve



Dann wurden Eichgeraden mit Hilfe eines Regressionsprogramms berechnet. Dabei zeigte sich, daß der Korrelationskoeffizient besser wird, wenn man den höchsten Meßpunkt unberücksichtigt läßt, und schließlich bei Nichtberücksichtigung der zwei obersten Kurvenpunkte einen hinreichend großen Wert erhält. Die Tabelle 6 zeigt die drei zur Ermittlung der Linearitätsgrenze berechneten Eichgeraden.

Tabelle 6 :Linearitätsgrenze der Zink-Eichgeraden

Eichgerade 1		Eichgerade 2		Eichgerade 3	
ug/ml	cm	ug/ml	cm	ug/ml	cm
0,1	1,21	0,1	1,21	0,1	1,21
0,2	2,65	0,2	2,65	0,2	2,65
0,4	5,51	0,4	5,51	0,4	5,51
0,6	8,17	0,6	8,17	0,6	8,17
0,8	11,00	0,8	11,00	0,8	11,00
1,0	13,59	1,0	13,59	1,0	13,59
1,2	14,00	1,2	14,00	-	-
1,4	16,15	-	-	-	-
$r=0,9894$		$r=0,9901$		$r=0,99987$	

* r =Korrelationskoeffizient

Nicht immer ist wie in diesem Beispiel ein so hoher Korrelationskoeffizient zu erreichen. So wird für die Zinn-Eichkurve nur eine wenig signifikante Verbesserung des Korrelationskoeffizienten von $r=0,9864$ auf $r=0,9867$ erhalten, wenn man einen weiteren Eichwert wegläßt. In diesen Fällen ist also ein nahezu konstanter Korrelationskoeffizient das Kriterium für die Linearitätsgrenze.

Wegen des sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten für die Zinn-Eichkurve mittels Graphitrohrküvette wurde bei allen späteren Analysen Zinn in einer Acetylen/Luft-Flamme atomisiert.

Bei Quecksilber findet man unterschiedliche Eichkurven, je nachdem bei welchem Programm die Proben atomisiert werden. Bei Programm 3 ist die Empfindlichkeit geringer, der Korrelationskoeffizient aber besser als

bei der Atomisierung nach Programm 4.

Beim Aluminium wird ein Korrelationskoeffizient von $r=0,9980$ gefunden, wenn mit Konzentrationen bis zu $40 \text{ ng}/20 \text{ } \mu\text{l}$ gearbeitet wird, bei Konzentrationen bis zu $70 \text{ ng}/20 \text{ } \mu\text{l}$ ergibt sich ein solcher von $r=0,9950$. Auch der zweite Korrelationskoeffizient ist noch relativ hoch und erlaubt es daher, den linearen Meßbereich bis auf $70 \text{ ng}/20 \text{ } \mu\text{l}$ auszudehnen.

Die Zink-Eichkurve wurde unter den Bedingungen der Flammenanregung genauer untersucht. Um Schwankungen der Meßwerte innerhalb einer Probe feststellen zu können, wurden je 10 50ml-Proben angesetzt, die die in der Tabelle 7 angegebenen Mengen einer Stammlösung I ($1000 \text{ } \mu\text{g}/\text{ml}$) oder einer Stammlösung II ($100 \text{ } \mu\text{g}/\text{ml}$) enthielten.

Tabelle 7 : Konzentrationen der Zink-Eichlösungen, Gesamtvolumen 50 ml

Volumen der Stammlösung	entspricht $\mu\text{g}/\text{ml}$	Probenzahl
50 μl St.II	0,1	10
100 μl St.II	0,2	10
20 μl St.I	0,4	10
30 μl St.I	0,6	10
40 μl St.I	0,8	10
50 μl St.I	1,0	10

Von jeder der 10 Proben innerhalb einer Meßreihe wurden 10 Messungen durchgeführt, der Mittelwert bestimmt

und innerhalb einer Probe die Standardabweichung errechnet. Außerdem wurde die Standardabweichung innerhalb aller 10 Proben bestimmt. Es lagen also insgesamt bei 6 Probenreihen verschiedener Zinkkonzentrationen 600 Meßwerte vor.

Die Ablesegenauigkeit der Meßpeaks beträgt 0,05 cm, was bei der Zinkbestimmung für eine Einzelmessung schon einen Fehler von 0,004 $\mu\text{g/ml}$ oder 4% bei der niedrigsten Konzentration von 0,1 $\mu\text{g/ml}$ hervorruft und bei 1,0 $\mu\text{g/ml}$ 0,4% beträgt.

Die in den folgenden Tabellen 8a und 8b aufgeführten Meßwerte, deren letzte Stelle kleiner als 0,05 cm ist, ergeben sich durch die Mittelwertbildung in jeder einzelnen Probenreihe.

Tabelle 8a : Zink-Eichkurve

Konz.:	0,1 µg/ml		0,2 µg/ml		0,4 µg/ml	
Probe Nr.	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %
1	1,21	1,74	2,65	1,88	5,51	0,90
2	1,29	1,87	2,68	1,30	5,49	1,06
3	1,29	1,63	2,65	1,65	5,44	0,62
4	1,21	1,31	2,71	0,78	5,41	1,02
5	1,29	1,63	2,69	1,17	5,41	0,58
6	1,26	2,25	2,71	0,58	5,38	0,48
7	1,28	2,06	2,67	1,81	5,42	0,88
8	1,22	2,77	2,74	1,60	5,46	1,39
9	1,21	2,61	2,68	1,57	5,51	0,57
10	1,27	3,24	2,68	1,57	5,38	0,89
Mittel- wert*	1,25	2,89	2,69	1,04	5,44	0,91
Fehler**	4,0 %		1,9 %		0,9 %	

* Mittelwert der Mittelwerte aus 10 Proben (cm) und
Standardabweichung des Mittelwertes (%)

** Fehler der Einzelmessung durch den Ablesefehler (0,05 cm)

Tabelle 8b : Zink-Eichkurve

Konz.:	0,6 µg/ml		0,8 µg/ml		1,0 µg/ml	
Probe Nr.	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %	Mittelwert aus 10 Messungen (cm)	s %
1	8,17	0,62	11,00	0,60	13,59	0,78
2	8,15	0,51	10,94	0,42	14,82 ***	0,53
3	8,16	0,61	10,95	0,73	13,21	0,45
4	8,18	0,52	10,84	0,76	13,59	0,42
5	8,19	0,24	10,82	0,65	13,63	0,58
6	8,13	0,33	10,82	0,32	13,62	0,31
7	8,11	0,68	10,78	0,39	12,92	0,55
8	8,17	0,77	10,79	0,61	13,22	0,48
9	8,12	0,59	10,75	0,53	12,97	0,98
10	8,12	0,78	10,86	0,46	13,63	0,81
Mittel- wert *	8,15	0,35	10,86	0,76	13,38	2,22
Fehler **	0,6 %		0,5 %		0,4%	

* , ** siehe Legende Seite 31

*** Dieser Wert fällt offensichtlich durch einen Fehler wahrscheinlich beim Ansetzen der Lösung heraus und wurde bei der Berechnung des Mittelwertes und seiner Standardabweichung nicht berücksichtigt.

Die Zink-Eichkurve wurde aus 6 Mittelwerten von jeweils 100 Meßpunkten ermittelt. Die Mittelwerte, Ablese- und Meßfehler sind in der folgenden Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 : Zink-Eichkurve

c_{Zn} ($\mu\text{g/ml}$)	Mittel- wert (cm)	Standard- abw. des Mittelw. (%)	Fehler des Einzelwer- tes durch Ablesef. (%)
0,1	1,25	2,89	4,0
0,2	2,69	1,04	1,9
0,4	5,44	0,91	0,9
0,6	8,15	0,35	0,6
0,8	10,86	0,76	0,5
1,0	13,38	2,22	0,4

Bei den Zinkkonzentrationen von 0,4 $\mu\text{g/ml}$; 0,6 $\mu\text{g/ml}$ und 0,8 $\mu\text{g/ml}$ liegen die Standardabweichungen der Mittelwerte unter 1%, weil sich der Ablesefehler der Einzelmessung nicht mehr so stark auswirkt wie bei den kleineren Konzentrationen. Die wieder höheren Schwankungen bei einer Konzentration von 1,0 $\mu\text{g/ml}$ sind darauf zurückzuführen, daß dieser Wert bereits an der Linearitätsgrenze der Eichkurve liegt.

7) Ermittlung der Nachweisgrenzen

Für den sicheren Nachweis eines Stoffes ist nach Kaiser und Specker (28) zu fordern, daß die Differenz zwischen der analytischen Meßgröße $\underline{x}$ an der Nachweisgrenze und dem mittleren Blindwert $\bar{x}_B$ größer ist als ein bestimmtes Vielfaches k der Standardabweichung σ_B der Blindwerte: Für eine statistische Sicherheit von 99,7 % ist $k=3$. Es gilt dann:

$$\underline{x} - \bar{x}_B = 3\sqrt{2 \cdot \sigma_B} = x_{NWG} \quad (1)$$

Die Nachweisgrenze ist eine statistische Größe, die einen Grenzbereich und keinen genauen Punkt beschreibt (29).

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze bei der AAS ist also die Kenntnis der Standardabweichung der Untergrundmessung für die untersuchten Elemente notwendig. Eine exakte Berechnung würde nicht dem Vorgehen bei der Meßwertermittlung entsprechen. Deshalb wurde so vorgegangen, daß durch die maximalen und minimalen Ausschläge des mit einem Schreiber aufgezeichneten Untergrundes zwei parallele Ausgleichsgeraden gezogen wurden, wobei dann der halbe Abstand dieser Geraden als Untergrundschwankung definiert wurde.

In den beiden folgenden Tabellen sind die so erhaltenen Mittelwerte der Untergrundschwankungen angegeben.

Tabelle 10 : Untergrundschwankungen bei
der Flammenbestimmung

Metall	Untergrundschwankung (Mittelwert/mm)	
	Verstärkung 2 mV	Verstärkung 5 mV
Cu	-	0,5
Fe	1,5	1,0
Mn	-	1,0
Ni	-	1,0
Sn	-	1,5
Zn	-	1,0

Tabelle 11 : Untergrundschwankungen bei
flammenloser Bestimmung

Metall	Untergrundschwankung (Mittelwert/mm)		
	Verstärkung 1 mV	2 mV	5 mV
Ag	-	1,0	0,5
Al	1,0	0,5	-
Cd	-	0,5	-
Cr	-	1,0	-
Cu	-	0,5	-
Fe	-	0,5	-
Mn	-	1,0	0,5
Hg	-	1,0	0,5
Pb	-	1,0	0,5

Mit Hilfe der Werte der Tabellen 10 und 11 und der Gleichung 1 auf Seite 34 wurden für jedes Element die x_{NWG} berechnet. Durch Einsetzen der x_{NWG} in die entsprechenden Eichgeraden, die im vorhergehenden Abschnitt berechnet wurden, erhält man die Nachweisgrenze für jedes Element. Diese Nachweisgrenzen sind in den folgenden Tabellen 12 und 13 aufgeführt.

Zum Vergleich sind jeweils die vom Hersteller (Perkin Elmer) der benutzten Apparate angegebenen Werte mit angeführt. Da bei der flammenlosen Anregung in der Graphitrohrküvette jeweils nur 20 μ l eingespritzt wurden, erhält die Tabelle 13 auch die absolut noch bestimmbaren Mengen ("Erfassungsgrenze").

Tabelle 12 : Nachweisgrenzen von Metallionen
bei Flammenbestimmung
(PE = von Fa. Perkin Elmer angegebene Nachweisgrenze)

Element	Nachweisgrenze (μ g/ml)	Nachweisgrenze PE (μ g/ml)
Cu	0,05	0,002
Fe	0,05	0,01
Mn	0,10	0,02
Ni	0,20	0,01
Sn	10,00	0,02
Zn	0,01	0,002

Tabelle 13 : Nachweis- und Erfassungsgrenzen
von Metallionen bei der HGA 70

Element	Nachweisgrenze (ng/ml)	Erfassungsgrenze (g)	Erfassungsgrenze PE(g)
Ag	1	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Al	40	$8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Cd	0,1	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Cr	5	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Cu	5	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Fe	5	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Mn	2,5	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Hg	250	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Pb	5	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$

8) Einfluß von Säuren auf die Größe der Meßsignale

Die natürlichen Proben wurden, wie später ausführlicher dargelegt wird, naß aufgeschlossen. Um die Abhängigkeit der Meßpeaks von den dabei verwendeten Säuren und ihrer Konzentration feststellen zu können, wurden Silber, Cadmium, Chrom, Blei und Zink in schwach bis stark sauren Medien untersucht.

Die 50ml-Proben enthielten 1 µg Silber/ml, 1 µg Cadmium/ml, 2 µg Chrom/ml, 10 µg Blei/ml und 0,6 µg Zink/ml nebeneinander und 4 bzw. 8 bzw. 12 bzw. 16 bzw. 20 ml konzentrierte Salpetersäure (67 %). Die gleiche Versuchsreihe wurde auch mit konzentrierter Salzsäure (38 %) durchgeführt. Die Konzentration an Silber betrug im Unterschied zur ersten Versuchsreihe aber 2 µg/ml.

Die bei allen Arbeiten benutzten Säuren waren p.a.-Säuren der Firma E.Merck.Von jeder Lösung wurden zwei Proben angesetzt und bei der Auswertung die Mittelwerte errechnet.

Die Atomisierung erfolgte in einer Acetylen/Luft-Flamme. Die erhaltenen Meßsignale sind in den nächsten Tabellen angeführt.Die Meßwerte werden auf einen gleichen Ausgangspunkt von 10 cm normiert und die Ergebnisse in der Abbildung 3 veranschaulicht.

Tabelle 14 : Bestimmung von Ag bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(Flamme)

Probe	µg/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	1	4	2,95	10,00
3 + 4	1	8	2,75	9,32
5 + 6	1	12	2,80	9,49
7 + 8	1	16	2,55	8,64
9 +10	1	20	2,35	7,97

Probe	µg/ml	HCl (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	2	4	6,65	10,00
3 + 4	2	8	6,85	10,30
5 + 6	2	12	7,25	10,90
7 + 8	2	16	6,20	9,32
9 +10	2	20	5,55	8,35

Tabelle 15 : Bestimmung von Cd bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(Flamme)

Probe	µg/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	1	4	6,55	10,00
3 + 4	1	8	6,25	9,54
5 + 6	1	12	5,90	9,01
7 + 8	1	16	5,60	8,55
9 + 10	1	20	5,40	8,24

Probe	µg/ml	HCl (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	1	4	7,40	10,00
3 + 4	1	8	6,50	8,78
5 + 6	1	12	6,25	8,45
7 + 8	1	16	6,05	8,18
9 + 10	1	20	5,60	7,57

Tabelle 16 : Bestimmung von Cr bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(Flamme)

Probe	µg/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	2	4	2,45	10,00
3 + 4	2	8	2,40	9,80
5 + 6	2	12	2,30	9,40
7 + 8	2	16	2,20	8,98
9 + 10	2	20	2,20	8,98

Probe	µg/ml	HCl (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	2	4	1,70	10,00
3 + 4	2	8	1,65	9,71
5 + 6	2	12	1,60	9,41
7 + 8	2	16	1,50	8,82
9 + 10	2	20	1,50	8,82

Tabelle 17 : Bestimmung von Pb bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(Flamme)

Probe	$\mu\text{g/ml}$	HNO_3 (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	10	4	1,80	10,00
3 + 4	10	8	1,80	10,00
5 + 6	10	12	1,80	10,00
7 + 8	10	16	1,70	9,44
9 + 10	10	20	1,60	8,89

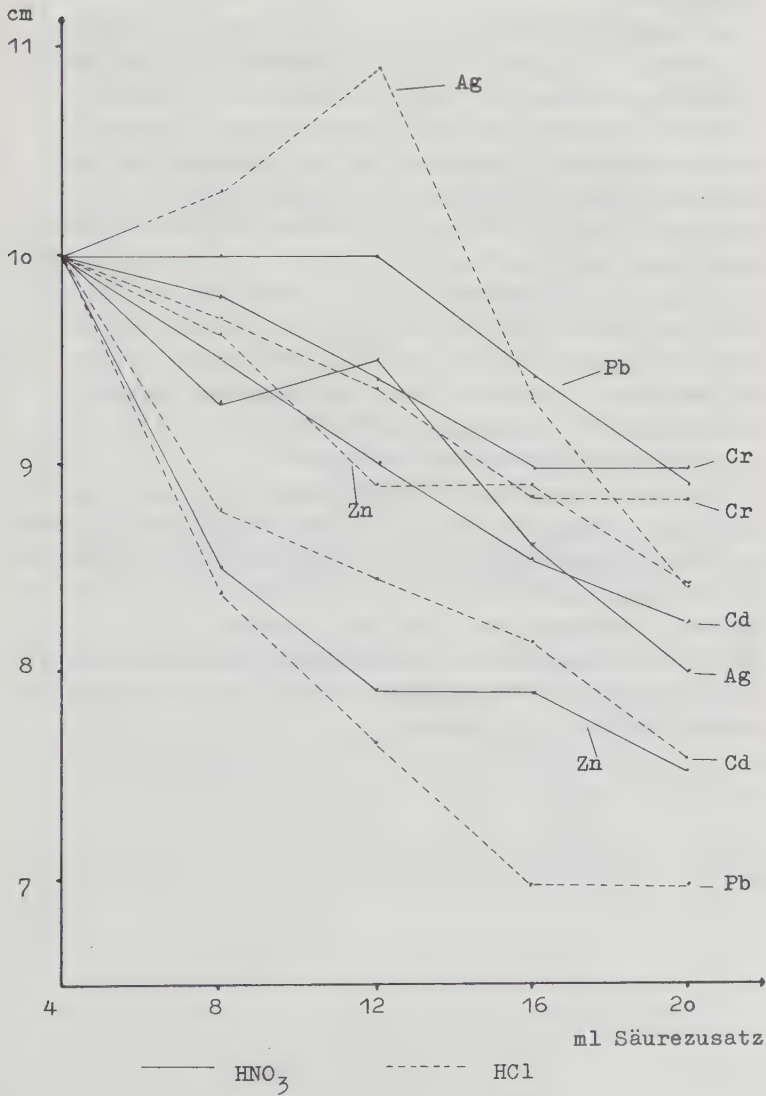
Probe	$\mu\text{g/ml}$	HCl (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	10	4	2,15	10,00
3 + 4	10	8	1,80	8,37
5 + 6	10	12	1,65	7,67
7 + 8	10	16	1,50	6,98
9 + 10	10	20	1,50	6,98

Tabelle 18 : Bestimmung von Zn bei verschiedenen Säurekonzentrationen (Flamme)

Probe	$\mu\text{g/ml}$	HNO_3 (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	0,6	4	7,55	10,00
3 + 4	0,6	8	6,40	8,48
5 + 6	0,6	12	5,95	7,88
7 + 8	0,6	16	5,95	7,88
9 + 10	0,6	20	5,70	7,55

Probe	$\mu\text{g/ml}$	HCl (ml)	Meßsignal Mittelw.(cm)	normiert auf 10 cm
1 + 2	0,6	4	7,40	10,00
3 + 4	0,6	8	7,15	9,66
5 + 6	0,6	12	6,60	8,92
7 + 8	0,6	16	6,50	8,78
9 + 10	0,6	20	6,20	8,38

Abbildung 3: Einfluß von Säuren auf
Meßsignale



Die Auswertung der Meßergebnisse zeigt deutlich, daß die aufgrund von Eichkurven wiedergefundenen Metallionenkonzentrationen mit steigender Acidität abnehmen würden.

Eine Ausnahme hierbei ist Silber, das höhere Meßwerte bei Zusatz von 8 und 12 ml konzentrierter Salzsäure zeigt. Die Abnahme der Metallionenkonzentrationen schwankt zwischen 10 und 30 %. Auffällig dabei ist, daß die Meßpeaks für Chrom, Blei und Cadmium bei Zusatz von Salzsäure stärker abnehmen als bei Zusatz von Salpetersäure, während bei Silber und Zink der Effekt genau umgekehrt ist.

Die Abnahme der Meßwerte ist zum einen auf die Erhöhung der Viskosität der Lösungen, die das pro Zeiteinheit vernebelte Volumen und damit die Konzentration in der Flamme reduziert, zurückzuführen. Zum anderen ändert sich der Chemismus in der Lösung, z.B. bei HCl durch Bildung von Chlorokomplexen.

Da bei der flammenlosen Atomisierung eine Trocknungs- und Veraschungsphase vorgeschaltet ist, sollte sich hier ein Säureeffekt weniger stark oder überhaupt nicht bemerkbar machen. Dies wird durch die in den Tabellen 19, 20 und 21 angegebenen Meßwerte bestätigt.

Da auch die p.a.-Säuren geringe Metallverunreinigungen enthalten, kann der Meßpeak bei hohen Säurekonzentrationen sogar erhöht werden.

Tabelle 19 : Bestimmung von Ag bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(flammenlos)

Probe	ng/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	40	4	9,30
3 + 4	40	12	9,75
5 + 6	40	20	9,50

Probe	ng/ml	HCl (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	40	4	9,40
3 + 4	40	12	9,95
5 + 6	40	20	10,20

Tabelle 20 : Bestimmung von Cd bei verschiedenen Säurekonzentrationen
(flammenlos)

Probe	ng/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	4	4	5,30
3 + 4	4	12	5,60
5 + 6	4	20	6,60

Probe	ng/ml	HCl (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	4	4	5,30
3 + 4	4	12	5,40
5 + 6	4	20	5,05

Tabelle 21 : Bestimmung von Cr bei verschiedenen Säurekonzentrationen (flammenlos)

Probe	ng/ml	HNO ₃ (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	200	4	9,05
3 + 4	200	12	8,60
5 + 6	200	20	9,00

Probe	ng/ml	HCl (ml)	Meßsignal (cm)
1 + 2	200	4	8,75
3 + 4	200	12	8,45
5 + 6	200	20	8,50

Aus den Untersuchungen kann man schließen, daß Salpetersäure in der Regel zum Aufschluß von Proben besser geeignet ist als Salzsäure. Deshalb werden die meisten Naßveraschungen auch mit Salpetersäure, oft in Gegenwart von Perchlorsäure, durchgeführt.

Außerdem spielt die Menge der zugesetzten Säure eine wichtige Rolle, was beim Aufschluß von Klärschlamm- und Pflanzenproben von großer Bedeutung für die Nachweisgrenze ist. Es ist deshalb wichtig, die zu untersuchenden Substanzen in möglichst wenig Säure zu lösen.

Auf die Anwendung von Schwefelsäure als Aufschlußmittel kann verzichtet werden, da sie mehr Nachteile aufweist als Salzsäure und Salpetersäure. Bei den hohen Calciumkonzentrationen im biologischen Material besteht leicht die Gefahr, daß Calciumsulfat ausfällt.

Schwefelsäurelösungen besitzen außerdem eine im Vergleich zu Salzsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure größere Viskosität, die eine stärkere Erniedrigung der Meßpeaks zur Folge hat (27).

9) Bestimmungen nach der Additionsmethode

a) Flamme

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Additionsmethode wurden zu jeweils 10 Proben, die vorgegebene Mengen der Metalle Silber, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Blei, Zinn und Zink enthielten, bekannte Mengen der o.a. Elemente addiert. Die Messung erfolgte unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösungen.

Am Beispiel der Silberbestimmung sei die Verfahrensweise näher erläutert. 10 50ml-Proben einer wässrigen Silberlösung mit einem Gehalt von $1 \mu\text{g/ml}$ wurden atomisiert. Nachdem von jeder dieser Analysenproben zwei Messungen durchgeführt waren, wurde zu jeder der Proben jeweils 50 μl einer Stammlösung (Fixanal St. I = $1000 \mu\text{g/ml}$) mit einer Eppendorf-Pipette addiert und ebenfalls atomisiert.

Da für die beiden Messungen der Ausgangsprobe im Durchschnitt 0,7 ml für die Atomisierung benötigt werden, muß die Zugabe von 50 μl der Stammlösung auf ein Volumen von 49,3 ml umgerechnet werden. Die hinzugefügte Silbermenge entspricht dann einer Silberkonzentration von $1,014 \mu\text{g/ml}$. Von jeder Additionsprobe wurden ebenfalls zwei Messungen durchgeführt. Bei allen anderen Metallbestimmungen wurde genauso verfahren.

Für die Anwendbarkeit der Methode ist es notwendig,

daß die Summe von Analysenkonzentration und Zugabe den linearen Bereich nicht überschreitet.

Im folgenden sind die Analysenreihen, die mit Hilfe der Additionsmethode durchgeführt wurden, für jedes Element gesondert angegeben.

Tabelle 22 : Silber

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abweichung	
1 µg/ml	49,3 ml +50µl St.I	1,014 µg/ml	µg/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	µg/ml	µg/ml	%
1 3,9	8,3	4,4	0,90	-0,10	-10
2 3,6	7,7	4,3	0,85	-0,15	-15
3 4,1	8,2	4,1	1,01	+0,01	+ 1
4 3,8	8,0	4,2	0,92	-0,08	- 8
5 3,2	7,1	3,9	0,83	-0,17	-17
6 3,8	8,0	4,2	0,92	-0,08	- 8
7 3,9	8,2	4,3	0,92	-0,08	- 8
8 3,8	8,1	4,3	0,90	-0,10	-10
9 3,7	7,9	4,2	0,89	-0,11	-11
10 3,8	8,2	4,4	0,88	-0,12	-12
M	3,76 * 7,97 *	4,21	0,91	-0,09	- 9

*Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 0,90
s = 5,39 %

Abweichung vom Sollwert = -10 %

Tabelle 23 : Cadmium

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abweichung	
1 µg/ml	49,3 ml + 50 µl St.I	1,014 µg/ml	µg/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	µg/ml	µg/ml	%
1 2,15	4,3	2,15	1,01	+0,01	+ 1
2 2,2	4,3	2,1	1,06	+0,06	+ 6
3 2,1	4,2	2,1	1,01	+0,01	+ 1
4 2,15	4,25	2,1	1,04	+0,04	+ 4
5 2,1	4,2	2,1	1,01	+0,01	+ 1
6 2,15	4,4	2,25	0,97	-0,03	- 3
7 2,1	4,1	2,0	1,07	+0,07	+ 7
8 2,1	4,2	2,1	1,01	+0,01	+ 1
9 2,1	4,1	2,0	1,07	+0,07	+ 7
10 2,2	4,2	2,0	1,12	+0,12	+12
M 2,14*	4,23*	2,09	1,04	+0,04	+ 4

*Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : $M_{1-10} = 1,04$

s = 4,17 %

Abweichung vom Sollwert= +4 %

Tabelle 24 : Chrom

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abweichung	
2 µg/ml	49,3 ml +100 µl St.I	2,024 µg/ml	µg/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	ug/ml	ug/ml	%
1 3,2	6,35	3,15	2,06	+0,06	+3
2 3,15	6,0	2,85	2,02	+0,02	+1
3 2,8	5,9	3,10	1,83	-0,17	-8,5
4 2,8	5,8	3,0	1,89	-0,11	-5,5
5 2,8	5,7	2,9	1,95	-0,05	-2,5
6 2,8	5,6	2,8	2,02	+0,02	+1
7 2,8	5,6	2,8	2,02	+0,02	+1
8 2,8	5,7	2,9	1,95	-0,05	-2,5
9 2,8	5,7	2,9	1,95	-0,05	-2,5
10 2,8	5,8	3,0	1,89	-0,11	-5,5
M 2,88*	5,82*	2,94	1,98	-0,02	-1

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : $M_{1-10} = 1,96$

s = 3,72 %

Abweichung vom Sollwert = -2 %

Tabelle 25 : Blei

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abs.	%
10 µg/ml	49,3 ml +500 µl St.I	10,040 µg/ml	µg/ml		
Probe cm	cm	cm	µg/ml	µg/ml	%
1 2,25	4,3	2,05	11,0	+1,0	+10
2 2,1	4,15	2,05	10,3	+0,3	+ 3
3 2,2	4,1	1,9	11,6	+1,6	+16
4 2,1	4,1	2,0	10,5	+0,5	+ 5
5 1,95	4,05	2,1	9,3	-0,7	- 7
6 2,05	3,9	1,85	11,1	+1,1	+11
7 2,1	3,9	1,8	11,7	+1,7	+17
8 2,1	4,1	2,0	10,5	+0,5	+ 5
9 2,1	4,1	2,0	10,5	+0,5	+ 5
10 2,1	3,95	1,85	11,4	+1,4	+14
M 2,11*	4,07*	1,96	10,8	+0,8	+ 8

Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 10,8

s = 6,69 %

Abweichung vom Sollwert = +8 %

Tabelle 26 : Zinn

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	Δ Meßwert	Ergebnis	Abweichung	
100 $\mu\text{g/ml}$	49,3 ml + 5 ml St.I	92,08 $\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	%
1 4,0	7,3	3,3	111,6	+11,6	+11,6
2 3,8	7,0	3,2	109,4	+ 9,4	+ 9,4
3 3,7	6,8	3,1	109,9	+ 9,9	+ 9,9
4 3,7	7,0	3,3	103,2	+ 3,2	+ 3,2
5 3,7	7,0	3,3	103,2	+ 3,2	+ 3,2
6 3,7	6,9	3,2	106,5	+ 6,5	+ 6,5
7 3,6	6,9	3,3	100,5	+ 0,5	+ 0,5
8 3,7	7,1	3,4	100,2	+ 0,2	+ 0,2
9 3,8	7,0	3,2	109,4	+ 9,4	+ 9,4
10 3,8	7,1	3,3	106,0	+ 6,0	+ 6,0
M 3,75*	7,01*	3,26	106,0	+ 6,0	+ 6,0

* Mittelwerte 1 und 2

Spalte 4 : $M_{1-10} = 106,0$

s = 3,84 %

Abweichung vom Sollwert = 6,0 %

Tabelle 27 : Zink

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	Δ Meßwert	Ergebnis	Abweichung	
0,5 µg/ml	49,3 ml + 20 µl St.I	0,406 µg/ml	µg/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	µg/ml	µg/ml	%
1 5,7	10,1	4,4	0,53	+0,03	+6
2 5,6	10,0	4,4	0,52	+0,02	+4
3 5,6	10,0	4,4	0,52	+0,02	+4
4 5,5	9,9	4,4	0,51	+0,01	+2
5 5,5	9,9	4,4	0,51	+0,01	+2
6 5,6	10,0	4,4	0,52	+0,02	+4
7 5,6	10,0	4,4	0,52	+0,02	+4
8 5,6	10,0	4,4	0,52	+0,02	+4
9 5,5	9,9	4,4	0,51	+0,01	+1
10 5,6	10,1	4,5	0,50	+0,00	+0
M	5,57*	9,99*	4,42	0,51	+0,01 +2

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 0,51

s = 1,62 %

Abweichung vom Sollwert = +2 %

b) flammenlos

Zu jeweils 10 Proben, die bekannte Konzentrationen der Metalle Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei enthielten, wurden entsprechend dem Vorgehen nach der Additionsmethode noch weitere definierte Mengen dieser Elemente addiert. Die zugegebenen Metallkonzentrationen entsprachen denen in der Ausgangslösung. Die Meßlösungen wurden aus folgenden Stammlösungen angesetzt:

Stammlösung I = 1000 µg/ml (abgekürzt St. I)

Stammlösung II = 100 µg/ml (abgekürzt St. II)

Stammlösung III = 10 µg/ml (abgekürzt St. III)

In den beschriebenen Versuchsreihen werden nur die Abkürzungen St. I, St. II und St. III benutzt. Die unterverdünnten Stammlösungen wurden jeweils vor einer Meßreihe frisch angesetzt.

Unmittelbar nach Fertigstellung der Lösungen wurden die Proben mit Hilfe der Graphitrohrküvette HGA 70 flammenlos atomisiert, wobei die bereits im Abschnitt Meßtechnik erwähnten Programme am Steuergerät gewählt wurden.

Bei allen Proben wurden 20 µl der Analysenflüssigkeit in das Graphitrohr einpipettiert und anschließend 30 Sekunden getrocknet, 60 Sekunden verascht und 18 Sekunden atomisiert.

Ähnlich wie bei den Flammenbestimmungen sind im folgenden die mit der HGA 70 mit der Additionsmethode untersuchten Elemente einzeln aufgeführt.

Tabelle 28 : Silber

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	Δ Meßwert	Ergebnis	Abweichung	
40 ng/ml	50 ml +20 μ l St.II	40 ng/ml	ng/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	ng/ml	ng/ml	%
1 9,3	18,35	9,05	41,1	+1,1	+2,75
2 9,35	18,6	9,25	40,2	+0,2	+0,50
3 10,15	20,25	10,1	40,2	+0,2	+0,50
4 8,4	16,95	8,55	39,3	-0,7	-1,75
5 9,2	18,6	9,4	39,2	-0,8	-2,00
6 8,45	17,0	8,55	39,5	-0,5	-1,25
7 9,3	18,6	9,3	40,0	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$
8 9,15	18,4	9,25	39,6	-0,4	-1,00
9 9,2	18,3	9,1	40,4	+0,4	+1,00
10 8,7	17,25	8,55	40,7	+0,7	+1,75
M $\overline{9,12^*}$	$\overline{18,23^*}$	9,11	40,0	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : $M_{1-10} = 40,0$

s = 1,55 %

Abweichung vom Sollwert = $\pm 0,0$ %

Tabelle 29 : Aluminium

Spalte:1	2	3	4	5
Meßwert	Meßwert	Δ Meßwert	Ergebnis	Abweichung
400 ng/ml	50 ml +200 μ l St.II	399,2 ng/ml	ng/ml	Abs. %
Probe cm	cm	cm	ng/ml	ng/ml %
1 2,7	5,7	3,0	359,3	-40,7 -10,2
2 3,1	6,3	3,2	386,7	-13,3 - 3,3
3 3,4	6,9	3,5	387,8	-12,2 - 3,1
4 3,2	6,3	3,1	412,1	+12,1 + 3,0
5 3,5	7,05	3,55	393,6	- 6,4 - 1,6
6 3,55	7,25	3,7	383,0	-17,0 - 4,3
7 3,8	7,7	3,9	389,0	-11,0 - 2,8
8 3,5	7,1	3,6	388,1	-11,9 - 3,0
9 3,95	8,25	4,3	366,7	-33,3 - 8,3
10 4,1	8,35	4,25	385,1	-14,9 - 3,7
M 3,48*	7,09*	3,61	385,1	-14,9 - 3,7

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 385,1

s = 3,72 %

Abweichung vom Sollwert = -3,7 %

Tabelle 30 : Cadmium

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abweichung	
4 ng/ml	50 ml +20 µl St.III	4 ng/ml	ng/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	ng/ml	ng/ml	%
1 6,5	13,0	6,5	4,00	± 0,00	± 0,00
2 7,2	14,2	7,0	4,11	+0,11	+ 2,75
3 6,55	13,15	6,6	3,97	-0,03	- 0,75
4 6,0	11,95	5,95	4,03	+0,03	+ 0,75
5 5,95	11,85	5,9	4,03	+0,03	+ 0,75
6 5,5	10,95	5,45	4,04	+0,04	+ 1,00
7 4,95	9,8	4,85	4,08	+0,08	+ 2,00
8 4,3	8,7	4,4	3,91	-0,09	- 2,25
9 3,7	7,4	3,7	4,00	± 0,00	± 0,00
10 4,2	8,0	3,8	4,42	+0,42	+10,50
M 5,49*	10,90*	5,41	4,06	+0,06	+ 1,50

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 4,06
s = 3,40 %

Abweichung vom Sollwert = +1,50 %

Tabelle 31 : Chrom

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	Meßwert	Ergebnis	Abweichung	
100 ng/ml	50 ml + 50 µl St. II	100 ng/ml	ng/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	ng/ml	ng/ml	%
1 3,6	6,9	3,3	109,1	+ 9,1	+ 9,1
2 3,65	7,25	3,6	101,4	+ 1,4	+ 1,4
3 4,5	8,2	3,7	121,6	+21,6	+21,6
4 4,2	8,1	3,9	107,7	+ 7,7	+ 7,7
5 4,2	8,2	4,0	105,0	+ 5,0	+ 5,0
6 4,1	8,1	4,0	102,5	+ 2,5	+ 2,5
7 4,2	8,35	4,15	101,2	+ 1,2	+ 1,2
8 4,0	7,9	3,9	102,6	+ 2,6	+ 2,6
9 4,1	8,1	4,0	102,5	+ 2,5	+ 2,5
10 4,4	8,65	4,25	103,5	+ 3,5	+ 3,5
M 4,10*	7,98*	3,88	105,7	+ 5,7	+ 5,7

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 105,7

s = 5,84 %

Abweichung vom Sollwert = 5,7 %

Tabelle 32 : Quecksilber

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	ΔMeßwert	Ergebnis	Abweichung	
3 µg/ml	50 ml +150 µl St.I	2,994 µg/ml	µg/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	µg/ml	µg/ml	%
1 2,8	5,65	2,85	2,94	-0,06	-2,00
2 3,3	6,3	3,0	3,29	+0,29	+9,67
3 5,1	9,8	4,7	3,25	+0,25	+8,33
4 6,5	12,9	6,4	3,04	+0,04	+1,33
5 5,5	10,95	5,45	3,02	+0,02	+0,67
6 4,7	9,8	5,1	2,76	-0,24	-8,00
7 4,9	9,95	5,05	2,91	-0,09	-3,00
8 4,2	8,15	3,95	3,18	+0,18	+6,00
9 4,6	9,0	4,4	3,13	+0,13	+4,33
10 5,8	11,55	5,75	3,02	+0,02	+0,67
M 4,74*	9,41*	4,67	3,04	+0,04	+1,33

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 3,05

s = 5,34 %

Abweichung vom Sollwert = +1,67 %

Tabelle 33: Blei

Spalte:1	2	3	4	5	
Meßwert	Meßwert	Δ Meßwert	Ergebnis	Abweichung	
200 ng/ml	50 ml +100 μ l St.II	200 ng/ml	ng/ml	Abs.	%
Probe cm	cm	cm	ng/ml	ng/ml	%
1 6,9	13,9	7,0	197,1	- 2,9	-1,4
2 6,7	13,5	6,8	197,1	- 2,9	-1,4
3 6,55	13,0	6,45	203,1	+ 3,1	+1,6
4 6,35	12,95	6,6	192,4	- 7,6	-3,8
5 7,3	14,7	7,4	197,3	- 2,7	-1,3
6 6,4	13,4	7,0	182,9	-17,1	-8,5
7 6,1	12,05	5,95	205,0	+ 5,0	+2,5
8 6,8	13,6	6,8	200,0	$\pm$ 0,0	$\pm$ 0,0
9 6,25	12,3	6,05	206,6	+ 6,6	+3,1
10 6,65	13,5	6,85	194,2	- 5,8	-2,9
M 6,60*	13,29*	6,69	197,6	- 2,4	-1,2

* Mittelwerte Spalte 1 und 2

Spalte 4 : M_{1-10} = 197,6

s = 3,49 %

Abweichung vom Sollwert . = -1,2 %

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Ergebnisse der Bestimmung nach der Additionsmethode für alle untersuchten Elemente zusammengefaßt.

Tabelle 34 : Additionsmethode bei Flammenatomisierung und flammenloser Atomisierung (Mittelwerte aus 10 Analysenproben)

Element		gegeben µg/ml	addiert µg/ml	gefunden µg/ml	s %	Abweichung v.Sollwert %
Flammenatomisierung	Ag	1	1,014	0,90	5,39	- 10
	Cd	1	1,014	1,04	4,17	+ 4
	Cr	2	2,024	1,96	3,72	- 2
	Pb	10	10,040	10,8	6,69	+ 8
	Sn	100	92,080	106,0	3,84	+ 6
	Zn	0,5	0,406	0,51	1,62	+ 2
flammenlose Atomisierung	Ag	0,040	0,040	0,040	1,55	± 0
	Al	0,400	0,3992	0,385	3,72	- 3,70
	Cd	0,004	0,004	0,0041	3,40	+ 1,50
	Cr	0,100	0,100	0,106	5,84	+ 5,70
	Hg	3,000	2,994	3,05	5,34	+ 1,67
	Pb	0,200	0,200	0,198	3,49	- 1,20

Sowohl bei der Atomisierung mit einer Acetylen/Luft-Flamme als auch mit der HGA 70 ergeben sich bei den Meßwerten mehr oder weniger weit auseinanderliegende Peaks. Diese Unterschiede spielen aber bei der Additionsmethode keine Rolle, da nur die Differenz zwischen

dem Meßwert der unbekannten Metallionenkonzentration und dem Meßwert einschließlich hinzugefügter Menge für die Auswertung wichtig ist.

Die Ergebnisse der Tabelle 34 zeigen, daß die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen nach der Additionsmethode zwischen 1,62 % beim Zink (Flammenanregung) und 6,69 % beim Blei (Flammenanregung) liegen. Ferner sieht man, daß die flammenlose Bleibestimmung, die später ausschließlich angewendet wurde, ein wesentlich besseres Ergebnis, nämlich eine Standardabweichung von nur 3,4%, liefert.

Die Richtigkeit der Ergebnisse liegt, mit Ausnahme der Silber- und Bleibestimmung unter Verwendung der Flammenanregung, auch innerhalb der Standardabweichungen. Bei der flammenlosen Anregung trifft diese Feststellung auch für die Elemente Silber und Blei zu.

Mit diesen Untersuchungen ist damit die Zuverlässigkeit der Ergebnisse auch für die später analysierten natürlichen Proben angebbbar.

D. Die Anwendung der AAS zur Spurenbestimmung
von Metallen

I) Literaturübersicht

Die AAS erlaubt es, mit relativ geringem Arbeitsaufwand Spurenelemente in Proben unterschiedlichster Zusammensetzung nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Neben dieser Analysenmethode werden alle anderen wichtigen Verfahren in einem ausführlichen Werk über Spurenanalyse aufgeführt und verglichen (30).

Die spezielleren Probleme, die ausschließlich mit der AAS gelöst wurden, werden in den Atomic Absorption Newsletters der Perkin Elmer Corporation referiert. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Untersuchungen aus den Bereichen Biologie, Ökologie, Medizin sowie Güte- und Materialprüfung in Industrie und Technik.

Sehr wichtig für unseren Lebensraum ist das Wasser, ohne das keinerlei menschliches Leben möglich ist. Aus diesem Grunde sind besonders auf dem Gebiet der Wasseranalyse sehr viele Untersuchungen durchgeführt worden.

Neben der Bestimmung von pH-Werten, biologischem Sauerstoffbedarf (BSB) und organischen Verunreinigungen werden in zunehmendem Maße Übergangsmetalle bestimmt (31, 32, 33, 34), die in vielen Fällen schädigende Wirkungen auf Pflanzen und Tiere ausüben.

Große Metallsalzgehalte in Flüssen und Seen lassen oft auf einen hohen Verschmutzungsgrad schließen, was sich beim Nachweis von Aluminium, Chrom, Kupfer, Eisen und Mangan in Bodenseewasser bestätigte (35). Es wurde festgestellt, daß die untersuchten Metallionenkonzentrationen

onen von der Wasseroberfläche in geringer Tiefe zum Seengrund abnehmen und am Boden wieder die Ausgangswerte erreichen oder zum Teil übersteigen. Bei Aluminium schwankten die durch flammenlose AAS erhaltenen Ergebnisse zwischen 0,6 und 9 $\mu\text{g/l}$, bei Chrom zwischen 0,2 und 29 $\mu\text{g/l}$, bei Kupfer zwischen 4 und 18 $\mu\text{g/l}$, bei Eisen zwischen 1,1 und 80 $\mu\text{g/l}$ und bei Mangan zwischen 1,7 und 100 $\mu\text{g/l}$. Die Wasserproben konnten ohne Vorbehandlung atomisiert werden, da optisch keine Verunreinigungen zu erkennen waren.

Im Seewasser (Nordsee-norwegische Küste) lagen die für Mangan mit 50 bis 80 $\mu\text{g/l}$ und die für Eisen mit 55 bis 90 $\mu\text{g/l}$ erhaltenen Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie bei der Bodenseeuntersuchung, die Kupfergehalte waren im Seewasser mit 50 bis 80 $\mu\text{g/l}$ wesentlich höher (36).

Die Seewasseruntersuchungen auf Metalle wurden mit einem AAS-Gerät 403 (Perkin Elmer) mit Deuteriumuntergrundkompensator und Graphitrohrküvette HGA 70 durchgeführt. Die in den Wasserproben enthaltenen Metallionen wurden mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC) komplexiert und anschließend mit Methylisobutylketon (MIBK) ausgeschüttelt. Für die Bestimmung von Spurenmetallen in Meerwasser ist die Atomisierung nicht vorbehandelter Proben in einer Flamme ungeeignet, weil hohe Salzgehalte die Meßwerte durch Interferenzen verfälschen.

Die bisher bei Meerwasseruntersuchungen gefundenen Chromkonzentrationen schwanken zwischen 1 und 8 ppb (37,38,39) und unterscheiden sich nicht wesentlich von Flußwasserproben. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Vergleichsmessungen zwischen AAS und

Multiple-Anodic-Stripping-Analyse (MASA) gute Übereinstimmungen zeigen, was sich auch bei unseren Kontrollanalysen mit dieser Methode bestätigte.

Cadmium- und Kupfersalze sind in Fluß- und Seewasser in fast gleicher Konzentration vorhanden, Kupfer mit 1,6 bis 15,5 ppb in Flußwasser und mit 2,1 bis 11,4 ppb in Seewasser, Cadmium mit 0,1 bis 0,8 ppb in Fluß- und mit 0,1 bis 0,5 ppb in Seewasser (40,41).

Bei der Bestimmung von Schwermetallen in Flußwasser, Trinkwasser und Abwasser wurden in erster Linie die Elemente Kupfer, Cadmium, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel, Blei und Zink untersucht. Die meisten dieser Spurenanalysen wurden mit Perkin Elmer AAS-Geräten mit der Graphitrohrküvette durchgeführt (42,43).

Die Unterschiede bei den einzelnen Meßergebnissen verschiedener Autoren sind zum Teil sehr groß, was einerseits am unterschiedlichen Analysenmaterial liegen kann, andererseits aber auch von Aufschluß- und Anreicherungsverfahren abhängig ist (44).

Die Mangan- und Zinkkonzentrationen sind im Flußwasser oft um den Faktor drei bis fünf höher als bei Trinkwasser. Während die Mangan- und Zinkgehalte zwischen 0,4 und 0,7 ppm schwanken, liegen sie im Flußwasser bei 1,2 bis 3,0 ppm (45,46).

Aluminiumbestimmungen für verschiedene Wässer wurden bisher relativ selten durchgeführt, weil die Bedeutung des im Wasser gelösten Aluminiums mit seinen Auswirkungen für Pflanzen und Tiere bis heute unbekannt ist. Außerdem ist die Atomisierung nur im Graphitrohr oder in einer Acetylen/Lachgas-Flamme möglich (47).

Sehr zahlreich sind vor allen Dingen die in neuester Zeit durchgeführten Quecksilberuntersuchungen. Die von

Hatch und Ott (10) entwickelte Durchflußküvette aus Quarzglas ermöglicht die Bestimmung von Quecksilber mit sehr guter Reproduzierbarkeit und mit einer um 3 bis 4 Zehnerpotenzen verbesserten Nachweisgrenze (48). Vor der Messung in der Durchflußküvette müssen die Quecksilbersalze zu metallischem Quecksilber reduziert werden, was in der Regel mit Zinn-II-chlorid durchgeführt wird.

Die Quecksilberkonzentrationen in Seewasser schwanken zwischen 0,038 und 0,078 µg/l (49) und sind damit etwas niedriger als die in deutschen Flüssen und Seen gefundenen. In Isar und Donau wurden Quecksilberspuren zwischen 0,09 und 0,11 µg/l nachgewiesen, während die Bodenseewerte bei 0,12 µg/l lagen (50).

Bei einer Kläranlage in der Nähe des Bodensees wurden Stichproben am Einlauf und am Auslauf genommen, die gefundenen Quecksilberkonzentrationen betrugen am Einlauf 1,06 µg/l und am Auslauf 0,49 µg/l.

Abwasser- und Speisewasseruntersuchungen eines amerikanischen Kraftwerkes ergaben für die Metalle die folgenden Durchschnittswerte (in ppb) (51):

Cd	0,61	Fe	1,8	Ni	8,71
Cr	4,3	Hg	0,02	Pb	0,02
Cu	2,1	Mn	14,09	Zn	3,97

Klärschlammuntersuchungen sind bisher nur in geringem Umfang und auf wenige Elemente durchgeführt worden. Bei der Zusammensetzung von Klärschlammproben diente das Hauptinteresse seiner bakteriologischen Beschaffenheit und seiner Nährstoffgehalte, da man den Schlamm in ländlichen Gebieten in erster Linie als Düngemittel in der Landwirtschaft verwendet.

Bleiuntersuchungen an Fäkalien aus der Tierhaltung wurden in einem amerikanischen landwirtschaftlichen Betrieb durchgeführt, die Metallkonzentrationen lagen zwischen 7,5 und 20 ppm (52).

Inwieweit Metallgehalte in der belebten Natur ihren Ursprung in geologischer Struktur oder in Zivilisationsschäden haben, ist erst in wenigen Fällen genau geklärt. Vor allem bei den in immer größeren Mengen auftretenden toxischen Metallen Quecksilber, Cadmium, Blei und Chrom sind deutliche Zusammenhänge mit der steigenden Industriegüterproduktion zu erkennen. Ob und in welchem Ausmaß Metalle z.B. von Pflanzen aufgenommen werden, hängt von zahlreichen Faktoren ab. Neben der Bodenstruktur und der Löslichkeit der Metallsalze spielt der pH-Wert des Bodens eine entscheidende Rolle (53).

Die Abhängigkeit der Bleikonzentration in Pflanzen von der Verkehrsdichte einer Region konnte durch mehrere Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Analysen von Kohl, Bohnen, Zwiebeln, Rettich und Kopfsalat, die in Straßennähe angebaut waren, ergaben in vielen Fällen doppelt so hohe Bleigehalte wie in verkehrsarmen Gebieten (54). Bei Kohlblättern in Straßennähe wurden Bleikonzentrationen bis zu 20 ppm gemessen. In Pflanzenrückständen von Straßenrändern und Mittelstreifen von Autobahnen in der Schweiz wurden sogar Bleigehalte bis zu 100 ppm registriert (55). Gleichzeitig konnte durch Versuchsreihen bewiesen werden, daß 40 bis 60 % der Bleispuren durch normale Wässerung entfernt werden konnten.

Bei Marktgemüse lagen die maximal gefundenen Bleigehalte bei Kopfsalat bei 13 ppm, bei Sellerie bei 10,2

ppm, bei Zichorie bei 12,3 ppm und bei Petersilie bei 7,4 ppm. Demgegenüber wurden in Proben aus Afrika und dem Mittleren Osten nur Bleikonzentrationen zwischen 0,48 und 5 ppm erhalten (56).

Bleibestimmungen in Pflanzenblättern (57), Fisch (58), Kindernahrungsmitteln und Kondensmilch (59) ergaben Konzentrationen zwischen 0,06 und 0,29 ppm (60). In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß bestimmte Pflanzensorten wie Blaualgen Blei anreichern (35). Das scheint auch in Eiweißverbindungen wie Haaren und Fingernägeln der Fall zu sein, was verschiedene Untersuchungen bestätigen (61).

Das sehr toxische Metall Cadmium reichert sich ebenfalls besonders gern in Pflanzengewebe (62,63) und bestimmten Organen im Menschen- und Tierkörper an. In Menschenleber wurden Cadmiumgehalte bis zu 2,03 ppm und in Menschenniere solche bis zu 11,2 ppm festgestellt (4). Cadmium ist ebenso wie im Tabak auch im Menschenhaar und in Fingernägeln in überdurchschnittlicher Konzentration vorhanden.

Allgemein bekannt ist die starke Anreicherung von Quecksilber in Thunfischen. Die bisher durchgeführten Untersuchungen von Fischen und Fischteilen ergaben Quecksilberkonzentrationen bis zu etwa 15 ppm. Gefriergetrockneter Fisch wies Quecksilbergehalte zwischen 2,12 und 10,41 ppm auf (64), während bei naß veraschten Fischteilen diese Werte zwischen 0,1 und 9 ppm lagen (65).

In Pflanzenblättern, Tomaten und Kartoffeln wurden sehr hohe Quecksilberkonzentrationen nachgewiesen. Während die Normalwerte für Karotten und Bohnen bei <0,1 ppm in der Frischsubstanz liegen, betragen sie

bei Pflanzenblättern bis zu 1,1 ppm (66). Das entspricht etwa einer Quecksilbermenge umgerechnet auf die übliche Trockensubstanz von bis zu 50 ppm.

Quecksilbergehalte in Weizen wurden mit 4 bis 18 ppb (66) angegeben, bei Lebensmitteln außer Fisch schwanken die Konzentrationen zwischen 0,001 und 0,149 ppm (68). Neben Fisch sind auch Schweinenieren und Pilze besondere Quecksilberspeicher. Diese Nahrungsmittel wurden neben anderen in kontrollierten Mengen über einen längeren Zeitraum Testpersonen gegeben, um die tägliche Quecksilberzufuhr beim Menschen festzustellen (69).

Große Unterschiede der Metallgehalte in Pflanzenmaterial treten bei den Elementen Kupfer, Eisen, Mangan und Zink auf, was zum einen auf die weite Verbreitung dieser Metalle zurückzuführen ist, zum anderen auf die gute Löslichkeit vieler dieser Metallsalze. Die Eisenkonzentrationen liegen zwischen 88 und 349 ppm, die von Kupfer zwischen 2,4 und 21,7 ppm (70), die von Mangan zwischen 6,4 und 104 ppm (71) und die von Zink zwischen 7,6 und 102,5 ppm (72,73).

Leber und Nieren scheinen in großem Umfang den Hauptteil der Schwermetalle zu speichern, wie das die bisher angeführten Metallanalysen aufzeigen. Das bestätigen auch Kupferuntersuchungen an Fischlebern und Fischnieren (74).

Nicht auszuschließen ist eine Beeinflussung von in Dosen aufbewahrten Lebensmitteln durch Kupfer, Eisen, Zinn und Zink aus dem Büchsenblech (75,76,77). Hierbei können Metallspuren, die nicht auf natürlichem Wege in biologisches Material gelangt sind, aus der Dosisubstanz herausgelöst werden und bei längerer

Lagerung negative Einwirkungen auf den Inhalt ausüben.

Die meisten bisher aufgezählten Metallionenbestimmungen wurden an naßchemisch aufbereiteten Proben durchgeführt. Die Art des Probenaufschlusses hat im allgemeinen nur eine sehr geringe Einwirkung auf die Analysenergebnisse. Das zeigten die Vergleiche zwischen Trockenveraschung und anschließender Aufnahme dieser Asche in Salzsäure und Naßveraschung in Perchlorsäure und Salpetersäure im Verhältnis 1:5 (72).

Die Trockenveraschung von biologischem Material wird allerdings deshalb nicht sehr häufig angewandt, weil leichtflüchtige Elemente wie Cadmium, Quecksilber und Blei bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu verdampfen beginnen (78).

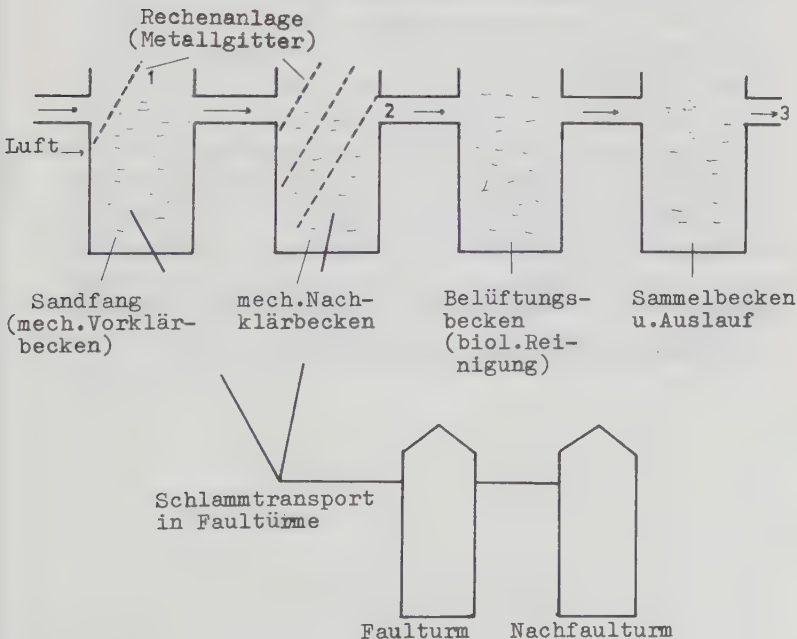
Besonders geeignet zum Aufschluß von Substanzen mit niedrigem Spurenelementgehalt oder bei nur sehr geringen Mengen zur Verfügung stehenden Materials ist eine bei hohen Drucken arbeitende Apparatur, die Substanzeinwaagen <500 mg mit 0,5 bis 1 ml Salpetersäure vollständig naß verascht.

Der Aufschluß erfolgt bei Temperaturen <170°C in einem geschlossenen Teflongefäß, in dem die Verluste flüchtiger Metalle wie Quecksilber unter 2 % liegen (79).

II) Untersuchung von Abwässern und Klärschlämmen auf Metalle im Raum Marburg und Homberg/Efze

Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit die Bedingungen für die Bestimmung der Elemente Aluminium, Silber, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Mangan, Nickel, Blei, Zinn und Zink an synthetischen Lösungen eingehend beschrieben wurden, kann nun die AAS zur Bestimmung dieser Elemente in Abwässern und Klärschlämmen angewendet werden. Es wurden die Abwässer von drei in Nordhessen liegenden Kläranlagen untersucht. Bei diesen Anlagen handelt es sich um vollbiologisch ausgebaute Kläranlagen. Die Standorte dieser Kläranlagen sind: Marburg/Cappel, Homberg (Efze) und Kirchhain (Ohm).

Abbildung 4 : Schema einer Kläranlage mit Probeentnahmestellen



Die Abwässer stammen zu mehr als 90 % aus Haushalten. Die zu klärenden Abwässer fließen zunächst über ein Metallgitter, an dem größere Gegenstände festgehalten werden, in einen belüfteten Sandfang. Aus dem Sandfang fließen die Abwässer weiter in ein mechanisches Nachklärbecken und von dort in ein Belüftungsbecken, in dem der biologische Abbau organischer Substanzen erfolgt. Nach der biologischen Reinigung fließen die Abwässer zunächst in ein Sammelbecken und dann in die entsprechenden Flüsse und Bäche.

Der im Vorklärbecken (Sandfang) und Nachklärbecken angesammelte Schlamm wird abgezogen und wandert in Faultürme, in denen er bei 34°C zu etwa 90 % ausfault. Die Beheizung auf 34°C erfolgt durch das beim Ausfäulen freiwerdende CH_4/CO_2 -Gemisch. Der fast ausschließlich zur landwirtschaftlichen Düngung verwendete Schlamm verweilt noch einige Tage in einem Nachfaulturm, ehe er bei Bedarf für die Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen ausgeliefert wird.

Die Trockenmasse richtet sich nach der Länge der Lagerung im Nachfaulturm. Bei großem Bedarf an Klärschlamm ist die Verweildauer entsprechend kurz, was einen Wassergehalt von 96-98 % zur Folge hat.

Die Wasserproben wurden an den in der Abbildung 4 mit 1 (unmittelbar hinter dem Metallgitter), 2 (vor Einlauf des Abwassers in das Belüftungsbecken) und 3 (am Auslauf des Belüftungsbeckens) bezeichneten Stellen entnommen.

Die Schlammproben stammen aus dem Nachfaulturm.

1) Abwasseruntersuchungen

Die Wasserproben wurden mit einer Schöpfkelle am Einlauf, nach der mechanischen Reinigung und nach der biologischen Klärung vor Ablauf in die Gewässer gezogen und in 1 Liter-Polyäthylenflaschen abgefüllt. Aus den Polyäthylenflaschen wurden mit geeichten Pipetten 50 oder 100 ml entnommen. Die Atomisierung dieser Teilproben erfolgte ohne weitere Vorbehandlung. Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei wurden durch flammenlose AAS bestimmt, während Zinn und Zink in der Acetylen/Luft-Flamme atomisiert wurden. Die Meßwerte von Wiederholungsmessungen wurden, soweit sie nicht gleich waren, gemittelt.

Bei der Untersuchung auf Zinn und Zink konnten nur die biologisch geklärten Abwässer verwendet werden, weil bei der für diese Elemente notwendigen Atomisierung in der Flamme Schwebstoffe zur Verstopfung des Ansaugsystems führten.

Ist die Verunreinigung an Schwebstoffen zu groß, müssen diese abfiltriert und aufgeschlossen werden. Auf Einzelheiten des Aufschlusses wird bei den Klärschlammuntersuchungen näher eingegangen.

Die Proben wurden in der Regel innerhalb einer Woche nach der Probenahme untersucht, um durch längere Aufbewahrungszeiten mögliche Adsorptionseffekte zu vermeiden.

Die Probenahmen wurden an den in der Tabelle 35 angegebenen Tagen im Zeitraum von Januar bis März 1974 durchgeführt.

Tabelle 35 : Probenahmen von Abwässern

Tag	Uhrzeit	Wetterbedingungen	Ort
14.1.74	11.00	sonnig, 8° C Lufttemp.	Homberg/Efze
21.1.74	10.00	diesig, 3° C Lufttemp.	Marburg
13.2.74	10.00	trocken, 8° C Lufttemp.	Marburg
18.2.74	15.00	trocken, 6° C Lufttemp.	Kirchhain
15.3.74	9.00	diesig, 9° C Lufttemp.	Kirchhain
19.3.74	9.30	trocken, 7° C Lufttemp.	Marburg

Die Untersuchung der Metallionenkonzentrationen erfolgte jeweils mit Hilfe der Additionsmethode. Normalerweise wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Stammlösungen zu den einzelnen Proben hinzugesetzt.

Tabelle 36 : Zugabemengen an Stammlösungen
bei Abwasseruntersuchungen

Atomisierung	Element	Zugabe zu 50 ml	Gehalt (µg/ml)
flammenlos HGA 70	Ag	20 µl St. II	0,040
	Al	100 µl St. II	0,200
	Cd	20 µl St. III	0,004
	Cr	100 µl St. II	0,200
	Hg	100 µl St. I	2,000
	Pb	100 µl St. II	0,200
Flamme	Sn	5 ml St. I	92,080
	Zn	20 µl St. I	0,400

Die Elemente Kupfer, Eisen, Mangan und Nickel wurden in Abwasser nicht bestimmt, weil das Hauptgewicht auf die Klärschlammuntersuchungen gelegt wurde. Die Abwasseruntersuchungen sind deshalb nur als Voruntersuchungen zu betrachten, bei denen ein Überblick über die Größenordnungen und Schwankungen der Metallionenkonzentrationen gewonnen werden sollte.

In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse der sechs Abwasseruntersuchungen aufgeführt. Ganz deutlich läßt sich daraus erkennen, daß die untersuchten Metalle in den Abwässern der Kläranlagen Marburg/Cappel und Kirchhain (Ohm) überwiegend höhere Konzentrationen aufweisen als in den Abwässern aus Homberg (Efze).

Tabelle 37 : Abwasseruntersuchungen im Zeitraum von Januar bis März 1974
(Konz. in $\mu\text{g/l} \hat{=} \text{ppb}$)

		HR 14.1.	MR 21.1.	MR 13.2.	MR 19.3.	KI 18.2.	KI 15.3.
Ag	1	2	18,5	45,0	3,3	3,5	1,8
	2	1,5	37,0	11,5	<NWG	4,5	<NWG
	3	<NWG	1,85	2,5	<NWG	1	<NWG
Al	1	535	1480	3180	1700	7580	6000
	2	705	945	590	729	1370	298
	3	60	120	110	71	130	78
Cd	1	3	3,6	17,0	0,65	7,0	6,35
	2	0,35	2,6	2,25	0,25	7,5	2,5
	3	0,15	0,45	0,35	0,15	1,0	0,38
Cr	1	<NWG	169	414	<NWG	226	76,1
	2	<NWG	77,5	37	<NWG	141	153
	3	<NWG	9,5	<NWG	<NWG	28,5	154
Pb	1	<NWG	25	182	31,9	174	563
	2	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	347	64
	3	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	53	16
Zn	1	-	-	900	-	2910	-
	2	-	-	12,5	-	2930	-
	3	<NWG	1000	11	71	930	227
Sn	1	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
	3	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG

HR = Homberg MR = Marburg KI = Kirohhain
1 = Einlauf; 2 = mechanische Reinigung; 3 = biologische Reinigung

Leider stellte sich bei der Quecksilberbestimmung heraus, daß die notwendige, geringe Veraschungstemperatur nicht zu einer vollständigen Zerstörung der organischen Matrix führt. Die Folge davon ist, daß so große unspezifische Lichtverluste auftraten, die nicht mehr durch den Untergrundkompensator zu eliminieren waren. Eine Quecksilberbestimmung mit den vorhandenen Mitteln war deshalb nicht möglich.

Auffallend sind die relativ hohen Aluminiumgehalte, die wohl in erster Linie aus Auswaschungen geologischen Materials herrühren.

Zinn konnte in keiner der Abwasserproben nachgewiesen werden, weil die Empfindlichkeit bei der Atomisierung in einer Acetylen/Luft-Flamme nicht ausreichend ist. Sehr groß sind die Bleikonzentrationen der am 15.3.74 in Kirchhain entnommenen Proben, deren Ursachen, ebenso wie die hohen Zinkgehalte am 18.2.74, in der metallverarbeitenden Industrie, Elektroindustrie und Tapetenfabrik zu suchen sind.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die Kläranlage Kirchhain auch die Abwässer aus Stadt Allendorf aufnimmt, einer Stadt mit einem Eisenwerk und ähnlichen Gewerbebetrieben.

Aus den Untersuchungen geht weiterhin deutlich hervor, daß die Hauptmenge der Metalle vor der biologischen Endstufe der Kläranlage festgehalten wird. Die Schwebstoffe im Abwasser adsorbieren die Metallsalze zum größten Teil, was später bei den Klärschlammuntersuchungen noch ausführlicher betrachtet werden soll. Daß die meisten im Abwasser vorhandenen Metalle an Schwebstoffen adsorbiert werden, zeigt die folgende Tabelle 38.

Tabelle 38 : Metallkonzentrationen in Abwasser
nach biologischer Klärung und
Filtration ($\mu\text{g/l} = \text{ppb}$)

Element	Einlauf	biologische Klärung	Filtration
Al	1480	120	150
Ag	18,5	1,85	1,05
Cd	3,6	0,45	0,4
Cr	169	9,5	12,5
Pb	25	<NWG	<NWG

Zwei Proben der am 21.1.74 in Marburg/Cappel am Einlauf der Kläranlage entnommenen Abwässer wurden hierzu durch ein aschefreies Filterpapier abfiltriert und somit alle Feststoffe entfernt. Die im Anschluß daran gemessenen Metallspurenmengen entsprechen etwa denen am Auslauf der Kläranlage.

Man erreicht also schon durch einfache Filtration der ungeklärten Abwässer die gleiche Konzentration an Metallen wie nach der biologischen Klärstufe. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß nur etwa 10 % der Metallgehalte echt oder kolloidal in Wasser gelöst und die restlichen 90 % an Schwebstoffen adsorbiert sind. In den folgenden Tabellen 39 bis 44 sollen die in den Abwässern der Kläranlagen Homberg, Marburg/Cappel und Kirchhain erhaltenen Metallionenkonzentrationen von Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Blei und Zink mit Literaturangaben von Wasserproben unterschiedlicher Herkunft verglichen werden. Außerdem werden die Grenz-

werte für Rohwässer angeführt und Schädlichkeitsgrenzen für biologische Kläranlagen angegeben, soweit Literaturwerte zur Verfügung stehen.

Tabelle 39 : Silber (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

eigene	Nachweisgrenze		1 ppb
Untersuchungen	Kläranlage MR	Einlauf	3 - 50
		mech.Rein.	<NWG - 40
		Auslauf	<NWG - 3
	Kläranlage KI	Einlauf	2 - 4
		mech.Rein.	<NWG - 5
		Auslauf	<NWG - 1
	Kläranlage HR	Einlauf	2
		mech.Rein.	1,5
		Auslauf	<NWG
Literaturvergleichszahlen (80)	keine Angaben		
Grenzwerte (Rohwasser) (80)	USA (Federal Water Pollution Administration)		50
Schädlichkeitsgrenze f.biol.KA(80)	keine Angaben		

Der Silbergehalt der von mir untersuchten Abwässer erreichte nur einmal am Einlauf der Marburger Kläranlage den Grenzwert für Rohwasser von 50 ppb. Außer diesem Grenzwert der amerikanischen Federal Water Pollution Administration liegen keine Angaben über Silberbestimmungen vor. Die Silberkonzentrationen der Abwässer am Auslauf der drei Kläranlagen lagen weit unter dem Grenzwert.

Tabelle 40 : Aluminium (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

Nachweisgrenze		40 ppb
eigene Untersu- chungen	Kläranlage MR	Einlauf 1480-3180
		mech.Rein. 590- 945
		Auslauf 70- 120
	Kläranlage KI	Einlauf 6000-7580
		mech.Rein. 298-1370
		Auslauf 78- 130
	Kläranlage HR	Einlauf 535
		mech.Rein. 705
		Auslauf 60
Literatur- vergleichs- zahlen (35)		Bodensee 0,6- 9
Grenzwerte (Rohwasser) (80)		keine Angaben
Schädlich- keitsgrenze f.biol.KA (80)		keine Angaben

Für Aluminium liegt lediglich ein Vergleichswert von Bodenseewasser vor, der mit 0,6 bis 9 ppb wesentlich niedriger ist als die von mir in Abwässern ermittelten Konzentrationen. Vergleicht man die am Auslauf der Kläranlagen vorhandenen Metallionenkonzentrationen, die zwischen 60 und 130 ppb liegen, mit denen des Bodensees, so ist bei uns ein etwa um den Faktor 15 höherer Gehalt festzustellen. Die Hauptgründe hierfür dürften die unterschiedliche geologische Beschaffenheit der Bodenstruktur und die Tatsache sein, daß das Bodenseewasser im Gegensatz zu meinen Untersuchungen vor der Aluminiumbestimmung filtriert wurde. Da über die Toxizität des Aluminium noch zu wenig bekannt ist, fehlen Grenzwerte für Rohwasser und Schädlichkeitsgrenzen für biologische Kläranlagen.

Tabelle 41 : Cadmium (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

	Nachweisgrenze	0,1	ppb
eigene Untersu- chungen	Kläranlage MR	Einlauf	3,6 -17,0
		mech.Rein.	0,25- 2,6
		Auslauf	0,15-0,45
	Kläranlage KI	Einlauf	6,35- 7,0
		mech.Rein.	2,5 - 7,5
		Auslauf	0,38- 1,0
	Kläranlage HR	Einlauf	3
		mech.Rein.	0,35
		Auslauf	0,15
Literatur- vergleichs- zahlen (80)	Kläranlage Weschnitz		2,4
	Trinkwasser USA		bis 3940
	Meerwasser		0,1 - 0,5
	Wupper		0,7 -18,5
	Neckar		bis 220
	Rhein		5
Grenzwerte (Rohwasser) (80)	UdSSR (1967)		10
	USA (1958)		10
	WHO (1963)		10
Schädlich- keitsgrenze f.biol.KA (80)			1000-5000

Die höchste beim Cadmium gefundene Menge ist mit 17 ppb (Kläranlage Marburg-Einlauf) zwar fast doppelt so hoch wie für Rohwassergrenzwerte angegeben wird, bei allen anderen Abwasseruntersuchungen liegen die Metallionen-konzentrationen aber erheblich unter diesem Wert. Die

Metallgehalte der Abwässer am Auslauf der Kläranlagen entsprechen etwa denen in Meerwasser oder in Flüssen. Die mit 1000 - 5000 ppb angegebene Schädlichkeitsgrenze für biologische Kläranlagen wird etwa um den Faktor 1000 unterschritten.

Tabelle 42 : Chrom (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

	Nachweisgrenze	5	ppb
eigene Untersu- chungen	Kläranlage MR	Einlauf	<NWG -414
		mech.Rein.	<NWG - 77,5
		Auslauf	<NWG - 9,5
	Kläranlage KI	Einlauf	76,1-226
		mech.Rein.	141 -153
		Auslauf	28,5-154
	Kläranlage HR	Einlauf	<NWG
		mech.Rein.	<NWG
		Auslauf	<NWG
Literatur- vergleichs- zahlen (80)	Kläranlage Weschnitz		110
	Trinkwasser USA		bis 79
	Meerwasser		1 - 8
	Wupper		24 - 72
	Weschnitz		1,9-110
	Bodensee		0,2- 29
	Rhein		10
Grenzwerte (Rohwasser) (80)	UdSSR (1967)		100
	USA (1958)		50
	WHO (1963)		50
Schädlich- keitsgrenze f.biol.KA (80)			2000-5000

In den Abwässern der Kläranlage Homberg, die in einem industriearmen Einzugsgebiet liegt, ist kein Chrom festzustellen. Bei den Abwässern der Anlagen Marburg und Kirchhain sind die Chromgehalte etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der Kläranlage Weschnitz. Die Grenzwerte für Rohwasser werden in einigen Fällen nur geringfügig überschritten. Die Schädlichkeitsgrenzen für biologische Kläranlagen sind mit 2000 - 5000 ppb noch bis um den Faktor 12 größer als beim höchsten gefundenen Chromgehalt.

Tabelle 43 : Blei (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

	Nachweisgrenze	5	ppb
eigene Untersu- chungen	Kläranlage MR	Einlauf	25-182
		mech.Rein.	<NWG
		Auslauf	<NWG
	Kläranlage KI	Einlauf	174-563
		mech.Rein.	64-347
		Auslauf	16- 53
	Kläranlage HR	Einlauf	<NWG
		mech.Rein.	<NWG
		Auslauf	<NWG
Literatur- vergleichs- zahlen (80)	Trinkwasser USA		bis 640
	Neckar		6- 53
	Rhein		5
	Elbe		4
Grenzwerte (Rohwasser) (80)	UdSSR (1967)		100
	USA (1958)		50
	WHO (1963)		50
Schädlich- keitsgrenze f.biol.KA (80)			5000

Auffällig ist der bei einer Trinkwasseruntersuchung in den USA gefundene Höchstwert von 640 ppb Blei. Diese Bleikonzentration wird in allen von mir untersuchten Abwasserproben unterschritten, in den meisten sogar sehr erheblich. Die am Auslauf der Kläranlagen erhaltenen Bleimengen liegen zum Teil unterhalb der Nachweisgrenze. Die größten Bleikonzentrationen am Auslauf werden in den Abwässern der Kläranlage Kirchhain gefunden. Sie entsprechen denen des Neckar und sind etwa so hoch wie die für Rohwasser angegebenen Grenzwerte. Die mit 5000 ppb Blei angegebene Schädlichkeitsgrenze für biologische Kläranlagen wird weit unterschritten.

Tabelle 44 : Zink (Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben)

	Nachweisgrenze	10	ppb
eigene Untersuchungen	Kläranlage MR	Einlauf	900
		mech.Rein.	12,5
		Auslauf	11-1000
	Kläranlage KI	Einlauf	2910
		mech.Rein.	2930
		Auslauf	227-930
	Kläranlage HR	Einlauf	-
		mech.Rein.	-
		Auslauf	<NWG
Literatur- vergleichs- zahlen (80)	Kläranlage Weschnitz		376
	Trinkwasser USA		bis 13000
	Trinkwasser BRD		400-700
	Flußwasser		1200-3000
	Wupper		45-490
Grenzwerte	UdSSR (1967)		1000
(Rohwasser)	USA (1958)		5000
(80)	WHO (1963)		1500
Schädlich- keitsgrenze			1000-3000
f.biol.KA (80)			

Die Zinkgehalte in Abwässern sind etwa so groß wie in Flußwasser und nur in wenigen Fällen höher als die Grenzwerte für Rohwasser. Völlig aus dem Rahmen fällt eine Zinkbestimmung im Trinkwasser der USA mit 13000 ppb. Dieser Wert ist noch wesentlich größer als die für biologische Kläranlagen angegebene Schädlichkeitsgrenze. Die Zinkionenkonzentrationen am Auslauf der Kläranlagen entsprechen etwa denen der im Trinkwasser der BRD gefundenen Mengen.

Daß nach der mechanischen Reinigung bei der Kläranlage Marburg nur 13 ppb Zink im Gegensatz von bis zu 1000 ppb am Auslauf gefunden wurden, liegt natürlich daran, daß niemals dasselbe Wasser am Einlauf, nach der mechanischen Reinigung und am Auslauf erfaßt werden kann. Es ist also rein zufällig eine Probe mit niedrigem Zinkgehalt genommen worden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die von mir untersuchten Abwässer der drei genannten Kläranlagen zumindest am Auslauf niedrigere Metallionenkonzentrationen aufweisen als die in den USA und von der WHO festgesetzten Grenzwerte für Rohwasser betragen. Daraus ergibt sich ein guter Wirkungsgrad für diese vollbiologisch arbeitenden Kläranlagen.

Das in Flüsse abgeleitete Abwasser weist also in vielen Fällen, was den Metallgehalt anbetrifft, bereits Trinkwasserqualität auf. Es dürfte in dieser Hinsicht keine schädigenden Einflüsse auf Menschen, Tiere und Pflanzen ausüben.

Die Schädlichkeitsgrenzen für biologisch arbeitende Kläranlagen werden bei allen Abwasseruntersuchungen weit unterschritten. Bei Zink lagen die Metallionenkonzentrationen der Abwässer aus Kirchhain in Einzel-

fällen nahe der Schädlichkeitsgrenze. Da Zink das Ausfaulen des Klärschlammes durch negative Beeinflussung der zum biologischen Abbau notwendigen Bakterien behindert, sind in Kirchhain gelegentlich Störungen in den Schlammfauktürmen aufgetreten. Insgesamt gesehen kann man aber von einwandfreier Abwasserqualität bezüglich der von mir bestimmten Metallgehalte sprechen.

2) Klärschlammuntersuchungen

a) Probenahme, Vorbehandlung und Aufschluß von Klärschlammproben

Die Probenahme der Klärschlämme erfolgte in der Regel am Auslauf des Nachfaukturmes. Es handelt sich hierbei um die letzte Behandlungsstufe des Klärschlammes, bevor er in Tankwagen abgefüllt wird. Der Schlamm besitzt also hier die gleiche Zusammensetzung wie der zur Düngung in der Landwirtschaft verwendete.

Im Zeitraum von März bis September 1974 wurden die Klärschlammproben an den in der Tabelle 45 angeführten Tagen gezogen. Am 15.3., 19.3., 26.6., 15.8. und 19.9.1974 wurden Proben jeweils nur zu einem Zeitpunkt entnommen. Zwischen dem 29.4. und 2.5.1974 wurden täglich Proben gezogen, um die Schwankungen der Metallgehalte in einem kurzen Zeitraum festzustellen.

Am 5.6.1974 wurden in Abständen von etwa einer Stunde Proben entnommen, um ein Tagesprofil zu erhalten.

Tabelle 45 : Probenahme von Klärschlämmen

Tag	Uhrzeit	Ort	Anzahl der Proben
15.3.74	8.00	Kirchhain	2
19.3.74	11.00	Marburg	1
29.4.-2.5.	8.00-12.00	Marburg	8
5.6.-6.6.	10.15- 7.15	Marburg	10
26.6.74	10.00	Marburg	10
15.8.74	9.00	Marburg	10
19.9.74	8.15	Marburg	10

Die Probenahme erfolgte stets in Polyäthylenflaschen, ebenfalls wie der anschließende Transport und die eventuelle Aufbewahrung. Die Schlammproben, die in der Regel einen Wassergehalt von 90-95 % aufweisen, wurden abfiltriert und drei Tage im Abzug luftgetrocknet. Anschließend wurden sie einige Stunden im Trockenschrank bei 90°C nachgetrocknet.

Etwa 2-4 g der im Mörser zerkleinerten Trockensubstanz wurden eingewogen und mit 10 ml 67%iger Salpetersäure und 4 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurden die Proben auf einer Heizplatte solange eingeengt, bis sich der Schlamm bis auf Sandrückstände vollständig gelöst hatte. Der Schlamm-aufschluß wurde noch heiß in 100 ml-Meßkolben abfiltriert. Die Rückstände auf dem Filterpapier wurden danach nur mit heißem bidestillierten Wasser ausgewaschen. Nach dem Erkalten der Lösung wurden die Meßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt. In jeder Meßreihe wurde eine Blindprobe mit angesetzt.

Diese Art des Aufschlusses stellte sich als die beste heraus. Wird Schwefelsäure anstelle von Salpetersäure mit Perchlorsäure als Aufschlußmittel verwendet, ist bei den Schlammproben der Aufschluß nicht vollständig. Außerdem fällt bei längerem Stehen der Lösungen Calciumsulfat aus.

Wird ein Schwefelsäure/Perchlorsäuregemisch beim Aufschluß biologischer Proben benutzt, so bildet sich nach ein bis zwei Stunden eine schwarze, pastenförmige Masse, die sich nur schlecht vom Säuregemisch abfiltrieren läßt. Aus diesen Gründen wurde auf Schwefelsäure als Aufschlußmittel bei allen weiteren Untersuchungen verzichtet.

Eine Trockenveraschung kam wegen der Flüchtigkeit einiger der bestimmten Elemente von vorneherein nicht in Frage.

Die Metallgehalte der aufgeschlossenen Klärschlammproben wurden mit Ausnahme von Aluminium mit Hilfe einer Acetylen/Luft-Flamme bestimmt, da die Konzentrationen ausreichend groß waren. Der Aluminiumgehalt wurde flammenlos mit der HGA 70 bestimmt, weil zur Atomisierung von Aluminium in der Flamme eine nicht zur Verfügung stehende Lachgas-Flamme mit entsprechendem Brennerkopf benötigt wird.

Die Metalle wurden in der jeweils aufgeführten Reihenfolge bestimmt unter Berücksichtigung der bei jeder Messung entstehenden Volumenverringerung der Probe. Die Messung und Auswertung erfolgte mit Hilfe der Additionsmethode. Folgende Metalle wurden bestimmt: Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Blei, Zinn und Zink. Nickel konnte anfangs nicht bestimmt werden, weil die Nickel-Hohlkathodenlampe defekt war.

Bei der Bestimmung von Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink in Klärschlamm müssen die Ausgangslösungen oft im Verhältnis 1:10 bis 1:200 verdünnt werden, weil die Metallionenkonzentrationen sonst zu groß sind.

b) Reproduzierbarkeit der Probenahme

Es ist zunächst von Interesse, wie die Metallgehalte im Klärschlamm bei Proben schwanken, die zu einem Zeitpunkt gezogen wurden. Dazu wurden dem Nachfaulturm der Kläranlage Marburg/Cappel am 26.6., 15.8. und 19.9.1974 jeweils 10 Proben entnommen. Die Analysenergebnisse zeigt die folgende Tabelle 46.

Tabelle 46 : Reproduzierbarkeit der Probenahme
(Kläranlage Marburg - je 10 Proben)

Element	Datum der Probenahme	Mittelwert (g/kg)	Standardabweichung	
			absolut	%
Ag	26.6.	0,027	0,0009	3,33
	15.8.	0,096	0,0515	53,60
	19.9.	0,040	0,0016	3,96
Al	26.6.	9,21	0,3796	4,12
	15.8.	9,80	0,5776	5,88
	19.9.	9,27	0,3989	4,30
Cd	26.6.	0,012	0,0007	5,83
	15.8.	0,016	0,0007	4,37
	19.9.	0,015	0,0007	4,67
Cr	26.6.	0,309	0,0168	5,44
	15.8.	0,815	0,0189	2,32
	19.9.	0,274	0,0086	3,14
Cu	26.6.	-	-	-
	15.8.	0,474	0,0222	4,68
	19.9.	0,487	0,0105	2,16
Fe	26.6.	-	-	-
	15.8.	0,675	0,0401	5,94
	19.9.	11,7	0,0245	2,09
Mn	26.6.	-	-	-
	15.8.	0,419	0,0114	2,72
	19.9.	0,378	0,0053	1,40
Ni	26.6.	-	-	-
	15.8.	<NWG	-	-
	19.9.	0,194	0,0040	2,06
Pb	26.6.	0,213	0,0139	6,53
	15.8.	0,441	0,0176	3,99
	19.9.	0,334	0,0099	2,96
Sn	26.6.	-	-	-
	15.8.	<NWG	-	-
	19.9.	<NWG	-	-
Zn	26.6.	1,50	0,1028	6,85
	15.8.	1,95	0,0393	2,02
	19.9.	2,13	0,0305	1,43

Die Werte der Tabelle 46 zeigen deutlich, daß die Schwankungen der Meßergebnisse gering sind. Nur beim Silber tritt einmal eine hohe Standardabweichung von 53,6 % auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte.

In dem Zeitraum von etwa drei Monaten, in denen diese Klärschlammproben gezogen wurden, zeigen sich bei Cadmium mit 0,012-0,016 g/kg, Kupfer mit 0,474-0,487 g/kg, Mangan mit 0,378-0,419 g/kg, Aluminium mit 9,21-9,80 g/kg und Zink mit 1,50-2,13 g/kg ziemlich konstante Metallgehalte.

Zinn konnte in keiner dieser Klärschlammproben nachgewiesen werden, die Gehalte sind kleiner als die Nachweisgrenze von 10 ppm.

Nickel konnte nur in den Schlammproben vom 19.9.1974 nachgewiesen werden, in den Proben vom 15.8.1974 lag die Nickelkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ppm.

Die Metallgehalte von Silber liegen zwischen 0,027 und 0,096 g/kg, die von Chrom zwischen 0,274 und 0,815 g/kg und die von Blei zwischen 0,213 und 0,441 g/kg und schwanken damit auch noch in einem relativ kleinen Konzentrationsbereich.

Die am 19.9.1974 gezogenen Klärschlammproben weisen einen extrem hohen Eisengehalt auf, der wahrscheinlich auf Reinigungsarbeiten in Industriebetrieben zurückzuführen ist.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß zwei Proben der Kläranlage Kirchhain vom 15.3.1974 und eine Probe der Kläranlage Marburg/Cappel vom 19.3.1974 untersucht wurden. Dabei wurden die in der Tabelle 47 aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle 47 : Klärschlammproben vom 15.3.1974
(Kirchhain) und 19.3.1974 (Marburg)
(Konz. in g/kg)

Metall	Probe 1 (KI)	Probe 2 (KI)	Probe 3 (MR)
Ag	0,005	0,006	0,010
Al	3,93	3,64	4,00
Cd	0,032	0,030	0,011
Cr	1,105	1,022	0,389
Cu	0,396	0,405	0,238
Fe	12,1	11,9	5,48
Mn	2,00	1,95	0,204
Pb	1,83	1,77	0,241
Sn	0,182	0,182	4NWG
Zn	5,36	5,42	1,62

Bei den Klärschlammproben der Kläranlage Kirchhain treten etwa genau so hohe Eisenkonzentrationen auf wie bei den Klärschlammproben der Kläranlage Marburg/Cappel vom 19.9.1974. Außerdem sind die Blei-, Mangan- und Zinkgehalte größer als bei den Marburger Proben. Die Ursachen hierfür dürften zum größten Teil in der Eisen und Schrott verarbeitenden Industrie liegen.

c) Tagesprofil

Zur Ermittlung eines Tagesprofils erfolgte die Probenahme von Klärschlamm innerhalb von 21 Stunden zu 10 verschiedenen Zeitpunkten. Bei diesen Proben handelte

es sich um Faulschlammproben mit einem Wassergehalt von 90-95 % (Nachfaulturm).

Die Klärschlammproben wurden zu den in der Tabelle 48 angegebenen Zeitpunkten entnommen.

Tabelle 48 : Entnahme von Klärschlammproben
(Tagesprofil)

Probe	Schlammart	Datum	Uhrzeit
1	Faulschlamm	5.6.74	10.15
2	Faulschlamm	5.6.74	10.50
3	Faulschlamm	5.6.74	11.20
4	Faulschlamm	5.6.74	12.00
5	Faulschlamm	5.6.74	13.35
6	Faulschlamm	5.6.74	14.10
7	Faulschlamm	5.6.74	14.45
8	Faulschlamm	5.6.74	15.15
9	Faulschlamm	5.6.74	15.45
10	Faulschlamm	6.6.74	7.15

Aus den folgenden Tabellen 49 und 50 gehen die gefundenen Metallionenkonzentrationen hervor. Sie sind in g/kg Trockensubstanz angegeben.

Über die 10 Proben wurden außerdem der Mittelwert und dessen absolute und relative Standardabweichung berechnet. Diese Werte sind in den letzten drei Zeilen der Tabellen 49 und 50 aufgeführt.

Tabelle 49 : Metallgehalte in Klärschlamm
(Tagesprofil - Konz. in g/kg)

Probe	Ag	Al	Cr	Pb	Sn	Zn
1	0,041	31,9	0,305	0,411	0,237	2,20
2	0,048	25,1	0,301	0,446	0,257	2,46
3	0,044	23,7	0,291	0,455	0,202	2,62
4	0,049	24,3	0,295	0,444	0,295	2,12
5	0,051	26,3	0,308	0,493	0,355	2,63
6	0,050	31,8	0,294	0,451	0,226	2,55
7	0,047	37,8	0,318	0,467	0,234	2,47
8	0,036	26,3	0,309	0,449	0,298	2,74
9	0,039	21,2	0,271	0,389	0,195	2,54
10	0,040	18,6	0,244	0,416	0,218	2,42
M	0,046	26,7	0,291	0,440	0,260	2,48
s abs.	0,0056	5,674	0,0218	0,0273	0,0476	0,1912
s %	12,1	21,3	7,5	6,2	18,3	7,7

Zum Vergleich wurde Cadmium auch in der Graphitrohrküvette bestimmt. Der Mittelwert bei der HGA 70-Bestimmung liegt zwar etwa um 3 mg/kg oder rund 14 % höher als bei der Flammenbestimmung, die Unterschiede sind aber nicht signifikant, da sich die Fehlerbereiche überlappen.

Die Schwankungen der Metallionenkonzentrationen innerhalb eines Tages liegen für Chrom, Cadmium, Blei und Zink unter 10 %. Beim Aluminium (s=21,3 %) und Zinn (s=18,3 %) und mit Einschränkung bei Silber (s=12,1 %) liegen die Metallgehalte nicht so dicht zusammen.

Tabelle 50 : Metallgehalte in Klärschlamm
(Tagesprofil - Konz. in g/kg)

Probe	Cd (Flamme)	Cd (HGA 70)
1	0,018	0,025
2	0,019	0,027
3	0,020	0,020
4	0,020	0,021
5	0,021	0,022
6	0,020	0,021
7	0,019	0,022
8	0,019	0,022
9	0,018	0,018
10	0,016	0,019
M	0,019	0,022
s abs.	0,0015	0,0026
s %	7,9	11,8

In den Abbildungen 5 bis 8 sind die Metallionenkonzentrationen in g/kg graphisch gegen die zeitliche Probenfolge aufgetragen.

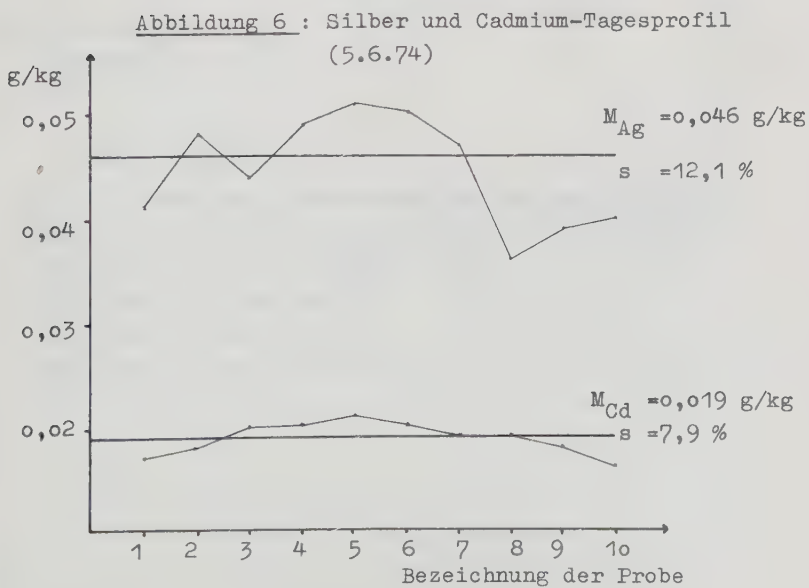
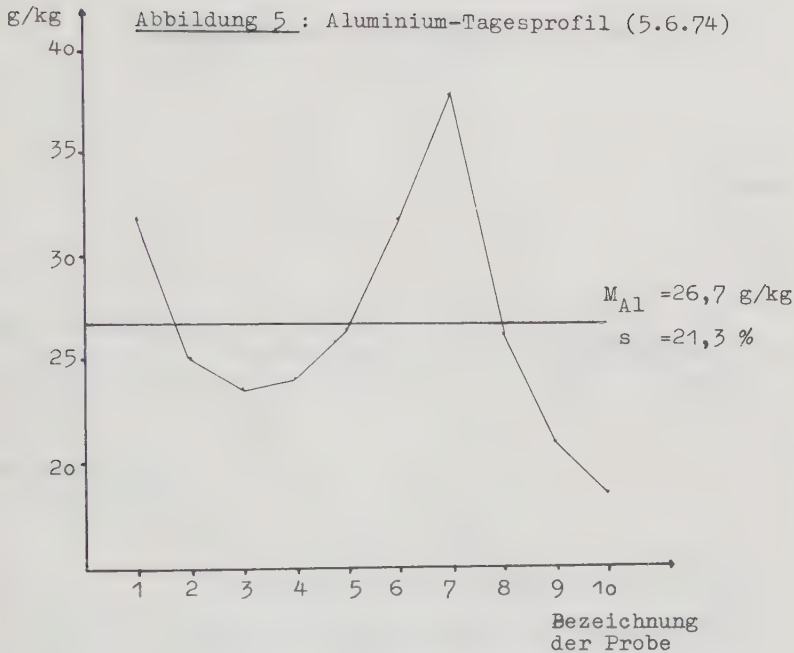


Abbildung 7 : Chrom, Blei, Zinn-Tagesprofil
(5.6.74)

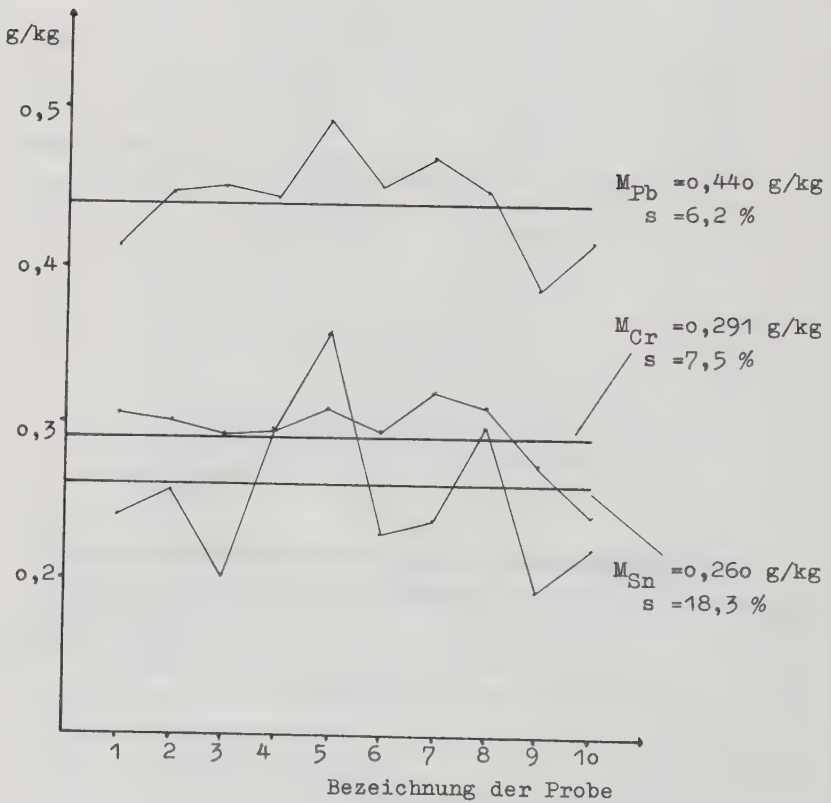
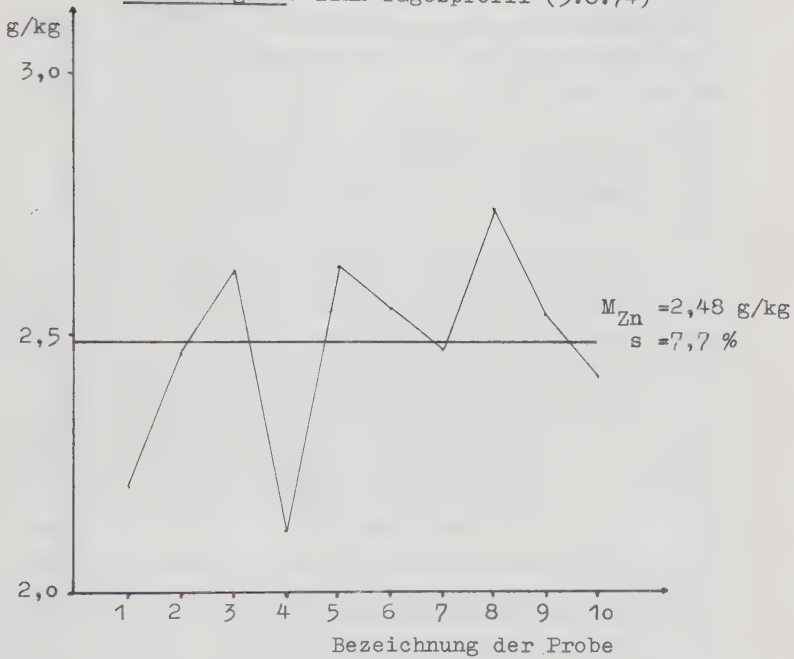


Abbildung 8 : Zink-Tagesprofil (5.6.74)



d) 4-Tage-Profil

Um die Schwankungen der Metallionenkonzentrationen auch in einem längeren Zeitraum feststellen zu können, wurden zwischen dem 29.4. und 2.5.1974 insgesamt 8 Schlammproben untersucht.

Die Proben wurden zu den in der folgenden Tabelle 51 angeführten Zeitpunkten entnommen. Die Trocknung und

der Aufschluß erfolgte wie vorher beschrieben.

In den Frisch- und Faulschlammproben wurden die Elemente Aluminium, Silber, Cadmium, Chrom, Blei, Zinn und Zink bestimmt.

Tabelle 51 : Entnahme von Schlammproben im
Zeitraum vom 29.4. - 2.5.1974

Probe	Schlammart	Datum	Uhrzeit	Trocken- einwaage(g)
1	Frischschlamm	29.4.	8.00	1,25
2	Frischschlamm	30.4.	8.00	2,49
3	Frischschlamm	30.4.	14.00	2,41
4	Frischschlamm	1.5.	8.50	2,09
5	Frischschlamm	1.5.	14.00	2,01
6	Frischschlamm	2.5.	8.00	0,78
7	Faulschlamm	2.5.	8.00	3,02
8	Faulschlamm	2.5.	12.00	3,31

Bei den Zink- und Aluminiumuntersuchungen mußten alle Proben im Verhältnis 1 : 100 verdünnt werden.

Es wurden die in der Tabelle 52 angeführten Metallmengen (in g/kg Trockensubstanz) gefunden.

Tabelle 52 : Metallgehalte in Klärschlamm (g/kg)
(Proben vom 29.4. - 2.5.1974)

Probe	Ag	Al	Cd	Cr	Pb	Sn	Zn
1	0,018	4,02	0,072	1,29	3,96	<NWG	14,6
2	0,008	3,48	0,037	1,01	1,86	0,331	7,42
3	0,021	3,48	0,008	0,41	0,24	<NWG	0,85
4	0,007	4,21	0,035	1,22	1,55	<NWG	5,73
5	0,033	4,59	0,009	0,43	0,21	<NWG	0,94
6	0,046	4,94	0,011	0,78	0,15	<NWG	0,44
7	0,024	4,03	0,012	0,40	0,18	<NWG	1,19
8	0,009	2,95	0,038	0,99	1,92	0,125	7,39
M	0,021	3,96	0,028	0,82	1,26		4,82
s abs.	0,014	0,655	0,022	0,367	1,347		4,973
s %	67,1	16,3	80,0	45,0	106,9		103,2
=====							

Bei diesen Proben liegen die Standardabweichungen naturgemäß wesentlich höher.

Beim Aluminium liegen die Metallionenkonzentrationen in Größenordnungen von 2,95 bis 4,94 g/kg und schwanken relativ wenig, während beim Zink die Konzentrationen stark schwanken und zwischen 0,44 und 14,6 g/kg liegen.

Die Silber- und Cadmiummengen liegen mit 0,021 g/kg (Ag) und 0,028 g/kg (Cd) in der gleichen Größenordnung.

e) Zusammenfassung der Ergebnisse der Klärschlamm-
untersuchungen

Zum Abschluß der Klärschlammuntersuchungen werden alle gefundenen Metallionenkonzentrationen noch einmal in der Tabelle 53 zusammengestellt. Die Mengen sind in g/kg in der Trockensubstanz angegeben.

Nickel konnte wegen defekter Hohlkathodenlampe in den Proben vom 15.3., 5.6. und 26.6.1974 nicht untersucht werden. Kupfer, Eisen und Mangan wurden in den Proben vom 5.6. und 26.6.1974 nicht bestimmt.

Die bei den Klärschlammuntersuchungen vom 19.3. (Kirchhain) und 19.9.1974 (Marburg/Cappel) gefundenen sehr hohen Eisenkonzentrationen von etwa 12 g/kg sind sicher keine "Normalwerte", sondern wahrscheinlich durch Abwasserschübe aus Eisengießereien und Galvanisierbetrieben verursacht.

Die beim Tagesprofil vom 5.6.1974 untersuchten Klärschlammproben weisen einen extrem hohen Aluminiumgehalt von 26,7 g/kg auf, der etwa drei mal so groß ist wie bei den zu einem Zeitpunkt entnommenen Proben vom 26.6., 15.8. und 19.9.1974. Bei allen anderen Metallionenkonzentrationen der untersuchten Klärschlammproben im Zeitraum März bis September 1974 sind die Schwankungen nicht signifikant.

Die Standardabweichungen in den 8 Klärschlammproben, die in der Zeit vom 29.4. bis 2.5.1974 gezogen wurden, sind naturgemäß am größten. Sie liegen zwischen 16,3 % beim Aluminium und 106,9 % beim Blei.

Erfolgt die Probenahme innerhalb von 21 Stunden (5.6. 1974), liegen die Standardabweichungen schon relativ dicht zusammen. Die niedrigste Standardabweichung be-

trägt 6,2 % beim Blei, die höchste 21,3 % beim Aluminium.

Bei den Versuchsreihen, bei denen 10 Proben zu einem Zeitpunkt entnommen wurden (26.6., 15.8., 19.9.1974), sind die Standardabweichungen relativ gering und liegen noch dichter zusammen. Die 10 Klärschlammproben, die am 19.9.1974 gezogen wurden, weisen Standardabweichungen zwischen 1,4 % beim Mangan und 4,67 % beim Cadmium auf. Sie sind damit bereits so niedrig wie bei den ausführlich beschriebenen synthetischen Proben.

Da die Standardabweichungen bei den 10 zu jeweils einem Zeitpunkt entnommenen Proben so gut mit denen der synthetischen Proben übereinstimmen, dürfte die Entnahme von nur zwei Klärschlammproben zu einem Zeitpunkt völlig ausreichend sein.

Tabelle 53 : Metallkonzentrationen der Klärschlammproben (g/kg Trockenm.)

Metall	KI 15.3.	MR 19.3.	MR 2.5.	MR 5.6.	MR26.6.	MR15.8.	MR19.9.
Ag	0,006	0,010	0,021	0,046	0,027	0,096	0,040
Al	3,79	4,00	3,96	26,7	9,21	9,80	9,27
Cd	0,031	0,011	0,028	0,019	0,012	0,016	0,015
Cr	1,064	0,389	0,82	0,291	0,309	0,815	0,274
Pb	1,80	0,241	1,26	0,440	0,213	0,441	0,334
Sn	0,182	<NWG	0,228	0,260	<NWG	<NWG	<NWG
Zn	5,39	1,62	4,82	2,48	1,50	1,95	2,13
Cu	0,401	0,238	-	-	-	0,474	0,487
Fe	12,0	5,48	-	-	-	0,675	11,7
Mn	1,98	0,204	-	-	-	0,419	0,378
Ni	-	-	-	-	-	<NWG	0,194

KI = Kirchhain

MR = Marburg/Cappel

III) Untersuchung von Ackerboden-Proben

Der in der Kläranlage Marburg/Cappel anfallende Klärschlamm wird, wie bereits erwähnt, ausschließlich in der Landwirtschaft verwendet. Auch für die Bodenverbesserung und Düngezwecke der Felder des Versuchsgutes Rauisch-Holzhausen wurde Klärschlamm aus dem Faulturm der Kläranlage Marburg/Cappel verwandt.

Bei den von mir untersuchten Böden handelte es sich um solche, auf denen Winterweizen und Wintergerste angebaut wurden. Da diese Getreidesorten aus den Jahren 1971 und 1972 stammten, können natürlich keine Rückschlüsse auf meine Klärschlammuntersuchungen gezogen werden, weil diese alle aus dem Jahre 1974 stammen. Es ist deshalb nur möglich, Vergleiche der untersuchten Bodenproben mit den darauf angebauten Pflanzen zu ziehen.

Der aus Marburg/Cappel stammende Klärschlamm wurde mit Tankwagen zu den Versuchsfeldern in Rauisch-Holzhausen transportiert. Der Faulschlamm gelangt über eine Auslaßöffnung auf einen Prallteller, der die Masse einigermaßen gleichmäßig auf dem Acker verteilt. Dabei wurden Klärschlammengen von etwa 50 - 150 m³/ha Nutzfläche verstreut. Dieser Schlamm bleibt einen Tag zum Abtrocknen liegen und wird dann untergepflügt. Die weitere mineralische Düngung und die anschließende Aussaat erfolgt in gewohnter Weise.

Die aus Rauisch-Holzhausen stammenden Bodenproben aus den Jahren 1971 und 1972 werden, wie in Tabelle 54 angegeben, sowohl an der Oberfläche (0-10 cm) als auch bis zu einer Bodentiefe von 25 cm gezogen. Die Proben aus dem Jahr 1971 stammten nur aus einer Bodentiefe

von 0 - 25 cm, während die Bodenproben aus dem Jahre 1972 sowohl aus einer Tiefe von 0 - 25 cm als auch aus Tiefen von 0 - 10 cm und 10 - 20 cm gezogen wurden.

Tabelle 54 : Bodenproben der Jahre 1971 und 1972

Probe	Variation*	Schlammmenge (m ³ /ha)	Jahr der Probenahme	Bodentiefe (cm)
1	II	-	1971	0-25
2	I	75	1971	0-25
3	III	150	1971	0-25
4	II	-	1972	0-25
5	I	75	1972	0-25
6	III	150	1972	0-25
7	II	-	1972	0-10
8	II	-	1972	10-20
9	I	75	1972	0-10
10	I	75	1972	10-20
11	III	150	1972	0-10
12	III	150	1972	10-20

*Variation ist eine im Versuchsgut Rauisch-Holzhausen übliche Probenbezeichnung. Variation I und III sind schlammgedüngte Proben, Variation II solche ohne Schlamm düngung.

Die luftgetrockneten Bodenproben wurden durch ein Sieb mit der Maschenweite von 2 mm gegeben und mit einer Extraktionslösung drei Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Extraktionslösung bestand aus

50 ml 1n Salzsäure und 25 ml 1n Schwefelsäure, die mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt wurden (81,82).

Zu jeweils 15 g der luftgetrockneten Bodenproben wurden 100 ml der Extraktionslösung addiert und wie vorher beschrieben geschüttelt. Eine nur aus Extraktionslösung bestehende Blindprobe wurde mitgeschüttelt. Die geschüttelten Aufschlämmungen wurden durch ein aschefreies Filterpapier filtriert.

Unmittelbar nach Fertigstellung der Extraktionslösungen wurden mit Hilfe der Acetylen/Luft-Flamme die Elemente Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn und Zink innerhalb eines Tages bestimmt. Die Metalle Silber, Aluminium, Chrom, Cadmium, Blei und Quecksilber wurden anschließend an insgesamt drei Tagen mit Hilfe der flammenlosen Atomisierung in der Graphitrohrküvette HGA 70 bestimmt. Quecksilber kann hier im Gegensatz zu den Abwasser-, Klärschlamm- und Pflanzenproben aus den Extraktionslösungen des Bodenmaterials mit Hilfe der HGA 70 bestimmt werden, weil diese Lösungen frei von schwer zu veraschenen organischen Verbindungen sind. Die Meßpeaks beim Quecksilber werden also nicht durch Matrixeffekte überlagert. Die Metallionenkonzentrationen der Bodenproben sind in den beiden folgenden Tabellen 55 und 56 angegeben.

Zinn konnte in keiner der Bodenproben nachgewiesen werden.

Aus den Tabellen 55 und 56 geht hervor, daß die niedrigsten Metallkonzentrationen in Bodenproben leider nur mit Einschränkungen dort auftreten, wo keine Schlammdüngung angewendet wurde. Da die Quecksilberkonzentrationen im Boden zum Teil auf die in der Landwirtschaft

verwendeten Saatbeizmittel zurückzuführen sind, sind keine Rückschlüsse auf den Quecksilbergehalt im Klärschlamm möglich.

Tabelle 55: Metallgehalte in Bodenproben
Bodentiefe 0 - 25 cm
(Konz. in ppm)

Jahr	1971			1972		
	0	75	150	0	75	150
Schlamm- menge m ³ /ha						
Cu	2,24	2,24	2,24	2,01	2,24	4,25
Fe	63,3	32,4	66,6	63,8	29,0	106,0
Mn	398,0	419,0	392,0	284,0	365,0	494,0
Ni	1,13	1,13	1,13	1,69	1,69	2,26
Zn	4,13	7,45	4,24	4,01	8,94	16,51
Ag	0,014	<NWG	0,019	0,299	<NWG	0,121
Al	20,0	33,7	37,3	23,7	27,8	29,1
Cd	0,029	0,055	0,032	0,043	0,084	0,106
Cr	1,35	1,11	1,29	1,86	2,25	3,25
Pb	0,596	0,976	0,813	0,840	0,705	1,63
Hg	<NWG	<NWG	<NWG	0,422	0,591	0,169

Tabelle 56 : Metallgehalte in Bodenproben in
Abhängigkeit von der Tiefe
(Probenahme 1972;Konz. in ppm)

Schlamm	0		75		150	
menge m³/ha						
Bodentiefe	0-10 cm	10-20	0-10	10-20	0-10	10-20
Cu	0,22	0,45	0,89	0,67	4,03	0,89
Fe	6,76	9,18	11,6	11,1	31,4	19,8
Mn	352	352	473	412	514	521
Ni	2,26	1,69	5,64	3,95	9,59	5,08
Zn	9,06	5,85	49,3	19,6	109	19,7
Ag	0,014	0,014	0,012	0,016	0,019	0,014
Al	5,92	21,4	21,8	27,8	31,9	24,6
Cd	0,125	0,104	0,265	0,220	0,270	0,239
Cr	1,12	0,877	2,28	1,77	3,33	3,13
Pb	0,407	0,542	0,461	0,650	0,786	0,650
Hg	0,760	0,760	1,10	0,591	0,338	0,675

Daß die höchsten Metallionenkonzentrationen nicht immer in den Bodenproben gefunden werden, die mit der größten Klärschlammzugabe gedüngt waren, kann mehrere Gründe haben. Zum einen läßt sich auf großflächigen Feldern der Klärschlamm nicht überall in gleichmäßiger Schichtdicke aufbringen, zum anderen ist die Anzahl der untersuchten Bodenproben relativ klein. Bei solchen Stichproben ist es deshalb oft nicht möglich, eine immer einheitliche Tendenz in diesen Untersuchungen herauszufinden.

Bei Cadmium, Blei, Zink und Mangan wird bei den Proben

des Jahres 1971 aus 0 - 25 cm Tiefe mit der geringeren aufgebrauchten Schlammmenge von $75 \text{ m}^3/\text{ha}$ die höchste Metallkonzentration erreicht, die aber oft nicht wesentlich größer ist als bei Bodenproben mit Klärschlamm-mengen von $150 \text{ m}^3/\text{ha}$.

Bei Kupfer (2,24 ppm) und Nickel (1,13 ppm) sind die Metallgehalte in den Bodenproben aus 0 - 25 cm Tiefe aus dem Jahre 1971 alle gleich groß, unabhängig davon, ob Klärschlamm verwendet wurde oder nicht.

Nur beim Aluminium steigen die Metallgehalte von der nicht mit Klärschlamm gedüngten Probe über die mit $75 \text{ m}^3/\text{ha}$ gedüngte bis zu der mit $150 \text{ m}^3/\text{ha}$ gedüngten an. Bei den Bodenproben des Jahres 1972 aus 0 - 25 cm Tiefe zeigt sich die gleiche Tendenz wiederum beim Aluminium und außerdem bei Zink, Nickel, Mangan, Kupfer, Chrom und Cadmium. Nur bei Eisen, Silber und Quecksilber sind keine Zusammenhänge mit der Klärschlammdüngung zu erkennen. Weiterhin ist interessant, daß die Metallgehalte der Elemente Cadmium, Chrom, Nickel und Zink in den Bodenproben aus dem Jahre 1972 mit zunehmender Bodentiefe abnehmen.

Die schlammgedüngten Bodenproben aus 0 - 10 cm Tiefe enthalten z.B. beim Zink eine um den Faktor 2,5 bis 5 höhere Menge als die Proben aus 10 - 20 cm Tiefe. Auffallend hoch sind die Mangangehalte in den Bodenproben, sie stimmen aber mit Literaturangaben (80) gut überein.

IV) Metallgehalte in biologischem Material

1) Aufschluß der Pflanzenproben

Die bei 80°C im Trockenschrank getrockneten Proben (Getreide, Gras, Rüben) werden, soweit erforderlich, zerkleinert und jeweils mit 15 ml 67 %iger Salpetersäure und 6 ml 70 %iger Perchlorsäure umgesetzt. Die Probeneinwaage schwankte zwischen 4 und 5 g. Die mit Säuren versetzten Proben bleiben mindestens 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist das Material bereits zum größten Teil gelöst. Anschließend wurden die Proben bis zur vollständigen Auflösung zum gelinden Sieden erhitzt.

Die noch heißen Lösungen wurden in 100 ml-Meßkolben abfiltriert und nach dem Erkalten bis zur Eichmarke aufgefüllt. Zu jeder Meßreihe gehörte auch eine Blindlösung, die ebenfalls durch ein Filter gegeben wurde. Sofort nach dem Auffüllen wurden die Lösungen in PVC-Flaschen übergeführt.

2) Bestimmung von Metallen in Rüben, Gerste und Weizen

Rübenblatt und Rübenkörper, Gerstenkorn und Gerstenstroh sowie Weizenkorn und Weizenstroh wurden auf Metalle untersucht.

In der Tabelle 57 sind die zur Düngung dieser Pflanzen verwendeten Schlammengen angeführt.

Tabelle 57 : Schlamm düngung der Pflanzenproben
der Erntejahre 1970, 1971 und 1972

Probenart	Variation	Schlammmenge (m ³ /ha)	Erntejahr
Rübenblatt und Rübenkörper	II	-	1970
	I	60	1970
	III	125	1970
Weizenstroh und Weizenkorn	II	-	1971
	I	75	1971
	III	150	1971
Gerstenstroh und Gerstenkorn	II	-	1972
	I	75	1972
	III	150	1972

Da die Rübenteile aus dem Erntejahr 1970 stammten und deshalb nicht mit den Bodenproben der Jahre 1971 und 1972 verglichen werden können, werden diese Meßergebnisse gesondert angeführt. In den folgenden Tabellen 58 und 59 werden die Metallgehalte der Weizenstroh- und der Weizenkornproben gegenübergestellt ebenso wie die Gerstenstroh- und Gerstenkornproben.

Nickel lag bei allen Gersten- und Weizenproben unterhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 58 : Metallgehalte in Weizenkorn und Weizenstroh (Erntejahr 1971;Konz.ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha	0		75		150	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Stroh
Ag	3,02	1,76	0,311	0,948	1,01	1,93
Cd	0,178	0,069	0,416	0,236	0,127	0,088
Al	1,16	4,98	6,21	4,61	2,74	4,04
Cr	0,267	0,539	0,389	0,402	0,360	0,581
Pb	0,108	2,14	0,210	2,21	<NWG	2,27
Cu	2,63	1,53	3,40	1,58	2,76	1,56
Fe	22,8	66,2	46,7	56,5	26,5	78,1
Mn	26,4	26,8	28,4	18,6	28,8	31,1
Zn	19,5	11,0	37,1	21,6	23,9	9,70

Tabelle 59 : Metallgehalte in Gerstenkorn und Gerstenstroh (Erntejahr 1972;Konz. ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha	0		75		150	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Stroh
Ag	0,019	0,058	1,31	0,608	0,044	0,313
Cd	0,069	0,210	0,073	0,249	0,304	0,232
Al	5,03	3,72	29,3	4,28	71,9	3,23
Cr	0,330	0,563	0,389	0,466	0,387	0,394
Pb	0,293	2,04	0,441	2,88	0,494	2,09
Cu	2,84	1,51	2,68	1,59	2,67	2,16
Fe	26,0	49,2	82,5	60,8	122	69,5
Mn	9,92	6,12	17,5	5,88	20,3	7,76
Zn	14,6	8,25	30,3	24,5	15,6	31,5

Zunächst fällt der im Stroh von Weizen und Gerste gefundene Bleigehalt auf, der bis um den Faktor 10 höher ist als in beiden Sorten von Getreidekörnern. Die Bleimengen schwanken im Weizen- und Gerstenstroh nur geringfügig zwischen 2,0 und 2,9 ppm.

Die höchsten Metallionenkonzentrationen der Elemente Chrom, Cadmium, Blei, Eisen, Mangan und Zink werden sowohl im Stroh als auch im Korn der klärschlammgedüngten Proben gefunden.

Für Silber im Weizenkorn, Aluminium in Weizenstroh und Kupfer in Gerstenkorn ergibt sich kein Zusammenhang zwischen Metallgehalten und Klärschlammdüngung. Beim Aluminium und Kupfer sind die Konzentrationen etwa gleich, während beim Silber mit 3 ppm bei der ungedüngten Weizenkornprobe ein für dieses Element extrem hoher Wert erhalten wurde.

Sehr groß ist auch die Aluminiumkonzentration von 72 ppm einer schlammgedüngten Gerstenkornprobe, die wahrscheinlich durch den relativ hohen Aluminiumgehalt in der untersuchten Bodenprobe hervorgerufen wurde. Während der schlammgedüngte Boden in 0 - 10 cm Tiefe eine Aluminiumkonzentration von etwa 32 ppm aufweist, enthält die nicht schlammgedüngte Probe aus 0 - 10 cm Tiefe nur ungefähr 6 ppm. Dieser Wert entspricht etwa dem Aluminiumgehalt des ungedüngten Gerstenkorns, der 5 ppm beträgt.

Beim Cadmium entsprechen die in Weizen- und Gerstenstroh gefundenen Metallkonzentrationen denen der Bodenproben. Die höchste Cadmiumkonzentration von 0,3 ppm im Gerstenkorn (Variation III -150 m³ Schlamm/ha) wird auch in schlammgedüngten Bodenproben aus 0 - 10 cm und 10 - 20 cm Tiefe gefunden.

In Weizenkorn, Weizenstroh, Gerstenkorn und Gerstenstroh

liegen die Chromgehalte sehr dicht zusammen. Sie schwanken zwischen 0,3 und 0,6 ppm. Anders ist es bei den Bodenproben. Hier liegt der Bereich zwischen 0,9 und 3,3 ppm. Daraus könnte man schließen, daß Chrom von den untersuchten Pflanzen nur bis zu einer maximalen Menge aufgenommen wird.

Beim Kupfer betragen die Metallionenkonzentrationen in Pflanzen etwa 1,5 bis 3,4 ppm, im Boden liegen sie zwischen 0,2 und 4 ppm.

Der relativ hohe Eisengehalt von 122 ppm im Gerstenkorn dürfte durch die Eisenkonzentration von 106 ppm in einer schlammgedüngten Bodenprobe aus 0 - 25 cm Tiefe herrühren.

Mangan ist in Weizen und Gerste nur in relativ niedriger Konzentration (6 - 31 ppm) vorhanden, während im Boden 280 - 520 ppm gefunden werden.

Blei scheint sich besonders im Stroh anzureichern, da hier der Gehalt mit über 2 ppm höher als in den Bodenproben (0,4 - 1,6 ppm) liegt.

Zwischen Klärschlammdüngung und Metallgehalten in Pflanzen ergibt sich für Zink keine Korrelation.

Zum Vergleich sind Weizenproben aus biologisch-dynamischem Anbau untersucht worden. Die 12 vorhandenen Weizenproben stammten aus verschiedenen Anbaugebieten Deutschlands. Zur Bodenverbesserung wird bei dieser Methode nur mit Grün-Dung oder Stallmist gearbeitet, auch Kunstdünger findet keine Verwendung.

Die Proben wurden wie üblich naß verascht, anschließend erfolgte die Bestimmung von Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom und Blei im Graphitrohr mit der HGA 70, während Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn und Zink in einer Acetylen/Luft-Flamme bestimmt wurden.

Cadmium, Blei, Nickel und Zinn konnten in diesen Weizenproben nicht mehr nachgewiesen werden. Die Metallgehalte von Silber und Chrom liegen erheblich niedriger als bei den Proben aus Rauisch-Holzhausen, während die Konzentrationen von Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink im Durchschnitt etwas größer sind.

Hervorzuheben ist, daß in Weizenkörnern des biologisch-dynamischen Anbaus die toxischen Elemente Cadmium und Blei im Gegensatz zu den schlammgedüngten Körnern nicht mehr nachzuweisen waren.

Die Spurenmetallbestimmungen ergaben die aus der Tabelle 60 ersichtlichen Konzentrationen in ppm.

Tabelle 60 : Metallgehalte in biologisch-dynamischen Weizenproben (Konz. in ppm)

Probe	Ag	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
1	0,186	10,1	<NWG	4,47	33,8	33,0	27,4
2	<NWG	12,9	<NWG	3,98	33,0	36,8	24,0
3	0,690	26,3	0,086	3,48	29,8	39,2	24,8
4	0,093	3,81	0,037	4,47	37,0	36,7	31,4
5	<NWG	4,57	0,037	5,47	36,2	36,1	33,0
6	0,055	4,00	0,031	2,49	39,4	31,3	24,3
7	<NWG	3,43	0,012	3,98	35,4	29,9	24,4
8	0,131	13,7	0,159	3,48	42,7	32,0	26,4
9	<NWG	5,71	0,098	4,47	37,0	37,9	26,6
10	<NWG	9,52	0,172	2,49	33,0	43,7	31,1
11	<NWG	13,1	0,061	2,98	34,6	44,4	27,7
12	<NWG	14,5	0,074	3,23	35,4	43,0	26,4
*	1,01	2,74	0,360	2,76	26,5	28,8	23,9

* Weizenkörner aus Rauisch-Holzhausen (Schlammdüngung 150 m³/ha)

In der Tabelle 61 werden die gefundenen Metallgehalte der untersuchten Rübenteile aufgeführt. Sie stammen, wie bereits erwähnt, aus dem Erntejahr 1970.

Tabelle 61 : Metallgehalte in Rübenteilen des Erntejahres 1970 (Konz. in ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha	0		60		125	
	Blatt	Körper	Blatt	Körper	Blatt	Körper
Ag	1,24	3,19	0,821	0,587	1,63	2,62
Al	20,6	23,7	26,1	22,4	23,6	29,5
Cd	1,20	0,114	1,28	0,156	1,27	0,373
Cr	0,985	0,152	1,00	0,213	1,30	0,129
Pb	7,68	0,323	8,67	0,439	9,48	0,523
Cu	7,39	15,7	10,0	13,2	9,35	29,7
Fe	128	52,9	184	51,3	167	106
Mn	85,2	38,8	86,0	36,0	74,2	37,1
Ni	1,39	<NWG	1,45	<NWG	1,35	<NWG
Zn	33,0	46,3	44,5	60,4	32,6	70,7

Man findet zwar nicht immer bei der größten Klärschlammzugabe die höchste Metallionenkonzentration, bei allen untersuchten Metallen in Rübenkörpern und Rübenblättern weist aber eine der schlammgedüngten Variationen den größten Metallgehalt auf.

Interessant ist, daß bei Eisen, Chrom, Blei, Mangan, Cadmium und Nickel die Metallgehalte im Rübenblatt in allen drei Proben sowohl mit als auch ohne Klärschlamm düngung wesentlich höher sind als im Rübenkörper.

Die Bleianreicherung im Rübenblatt etwa um den Faktor 20 ist signifikant höher als bei den anderen Elementen. Dieser Befund bestätigt die Vermutung, daß sich Blei aus Autoabgasen auf Rübenblättern abgelagert hat. Auch von mir durchgeführte Untersuchungen von Rot- und Zuckerrüben, die in der Nähe einer stark befahrenen Bundesstraße angebaut waren, stützen diese These.

In 1,5 m und 30 m Entfernung von der Straße wurden die Blätter der dort angebauten Rüben entfernt und ohne Vorbehandlung naß verascht. In der folgenden Tabelle 62 sind die bei Rübenblattuntersuchungen gefundenen Bleikonzentrationen angegeben.

Tabelle 62: Bleigehalte in Rübenblättern aus Straßennähe (Konz. in ppm)

Entfernung von der Straße	1,5 m	30 m
Rotrübe (Blatt)	12,5	7,1
Zuckerrübe (Blatt)	11,8	7,9

Aus der Tabelle 62 geht deutlich hervor, daß die Bleigehalte in Rübenblättern aus unmittelbarer Straßennähe fast doppelt so hoch sind wie die aus 30 m Entfernung.

Bei Kupfer und Zink sind die Metallionenkonzentrationen im Rübenblatt bis um den Faktor drei höher als im Rübenkörper.

Nickel konnte nur in Rübenblättern nachgewiesen werden, die Konzentrationen liegen mit 1,35 ppm, 1,39 ppm und 1,45 ppm sehr dicht zusammen. Vermutlich wird Nickel nur

in begrenztem Umfang von Pflanzen aufgenommen und lagert sich speziell bei Rüben im Blatt ab, da in den von mir untersuchten Rübenkörpern Nickel nicht mehr nachzuweisen war.

3) Bestimmung von Metallen in Grasproben

Vom Versuchsgut Rauisch-Holzhausen standen auch Grasproben des ersten und zweiten Schnittes der Erntejahre 1970, 1971 und 1972 zur Verfügung. Aus jedem Erntejahr wurden jeweils drei Grasproben untersucht, von denen je zwei mit unterschiedlichen Mengen Klärschlamm gedüngt waren, während jeweils eine dritte Probe ohne Schlamm düngung aufgezogen wurde. In der Tabelle 63 sind die Schlammengen angegeben, die den Grasflächen vor der Ernte zugeführt wurden.

Tabelle 63: Wiese erster und zweiter Schnitt
(Erntejahre 1970 - 1972)

Probe	Variation	Schlammmenge m ³ /ha	Erntejahr
1	II	-	1970
2	I	50	1970
3	III	100	1970
4	II	-	1971
5	I	50	1971
6	III	100	1971
7	II	-	1972
8	I	50	1972
9	III	100	1972

Etwa 4 g der getrockneten Grasproben wurden eingewogen und die Elemente Silber, Cadmium, Chrom, Blei und Aluminium mit der HGA 70 und Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn und Zink mit Hilfe der Atomisierung in einer Acetylen/Luft-Flamme bestimmt. In den Tabellen 64, 65 und 66 sind die gefundenen Metallionenkonzentrationen in den Grasproben des ersten und zweiten Schnittes der Erntejahre 1970 - 1972 aufgeführt.

Da von diesen Anbauflächen keine Bodenuntersuchungen durchgeführt wurden, können die Meßwerte nur im Zusammenhang mit den aufgetragenen Schlammengen gesehen werden.

Tabelle 64 : Metallgehalte in Grasproben 1. und 2. Schnitt (Erntejahr 1970-in ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha Schnitt	0		50		100	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Ag	0,762	0,688	1,00	0,824	0,727	0,776
Al	3,18	2,81	1,68	2,71	12,8	15,9
Cd	0,128	0,159	0,228	0,230	0,158	0,279
Cr	0,573	0,468	0,460	0,565	0,807	6,22
Pb	3,01	3,36	2,48	2,64	2,30	8,97
Cu	7,16	4,74	7,54	4,78	7,67	6,08
Fe	51,8	139	79,2	104	242	315
Mn	18,8	16,1	35,2	21,2	37,7	85,6
Ni	1,57	<NWG	2,35	<NWG	2,27	<NWG
Zn	30,1	38,4	36,6	30,4	28,6	50,6

Tabelle 65 : Metallgehalte in Grasproben 1. und
2. Schnitt (Erntejahr 1971-in ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha		0		50		100	
Schnitt		1.	2.	1.	2.	1.	2.
Ag	0,751	1,10	0,732	0,803	0,850	0,968	
Al	3,65	0,971	3,65	2,00	26,0	2,73	
Cd	0,189	0,159	0,246	0,290	0,161	0,306	
Cr	0,573	0,426	0,881	0,548	2,07	0,823	
Pb	3,01	3,28	4,27	4,21	4,67	3,51	
Cu	6,76	3,80	11,5	3,15	8,58	3,49	
Fe	90,2	89,8	112	97,9	457	227	
Mn	26,7	22,0	37,7	33,4	102	38,6	
Ni	2,22	<NWG	1,51	<NWG	3,08	<NWG	
Zn	26,9	41,5	60,9	45,1	39,7	40,8	

Tabelle 66 : Metallgehalte in Grasproben 1. und
2. Schnitt (Erntejahr 1972-in ppm)

Schlamm- menge m ³ /ha		0		50		100	
Schnitt		1.	2.	1.	2.	1.	2.
Ag	0,114	0,092	0,994	0,842	0,418	0,114	
Al	1,22	0,817	5,03	0,603	7,75	0,574	
Cd	0,191	0,265	0,257	0,490	0,311	0,418	
Cr	0,339	0,398	1,11	0,610	3,39	1,02	
Pb	2,34	1,90	3,73	1,80	4,72	2,39	
Cu	5,02	4,25	11,5	6,72	10,9	6,04	
Fe	46,0	88,3	79,8	62,7	166	121	
Mn	29,2	26,0	50,9	34,7	50,9	32,0	
Ni	1,65	<NWG	1,52	<NWG	2,30	<NWG	
Zn	22,0	32,4	67,8	67,2	66,2	52,7	

Die Zinngehalte lagen immer unterhalb der Nachweisgrenze.

In allen Proben des zweiten Grasschnittes konnte Nickel nicht mehr nachgewiesen werden. Die Nickelgehalte schwanken zwischen 1,51 und 3,08 ppm, wobei die meisten Werte bei 2 ppm liegen.

Bei Eisen und Mangan des ersten Grasschnittes der Erntejahre 1970, 1971 und 1972 steigen die Metallkonzentrationen von der nicht klärschlammgedüngten Probe bis zu der mit der größten Menge gedüngten an.

Beim Silber ist wie bisher bei den anderen biologischen Proben keine Tendenz zu erkennen, während bei den meisten Elementen eine der schlammgedüngten Grasproben die größte Metallionenkonzentration aufweist.

Bei Kupfer enthält die nicht gedüngte Probe des ersten Schnittes aus allen drei Erntejahren die geringsten Metallspuren. Die beiden schlammgedüngten Proben unterscheiden sich nur wenig.

Insgesamt kann man die Grasproben am schlechtesten in ein System einordnen. Die verschieden behandelten Proben lassen oft keine Zusammenhänge zwischen der verwendeten Klärschlammmenge und den Metallionenkonzentrationen erkennen.

Eisen und Mangan können in klärschlammgedüngtem Gras zum Teil sehr hohe Konzentrationen erreichen.

Aus den Meßergebnissen läßt sich erkennen, daß man mit Einschränkungen den Verlauf der untersuchten Metalle vom Abwasser über die Anreicherung im Klärschlamm verfolgen kann. Weiterhin kann man über den Ackerboden bis hin zu den darauf gewachsenen Pflanzen bei einigen Elementen Zusammenhänge zwischen Klärschlammdüngung und Metallgehalten erkennen. Die Korrelation ist aber

nicht ausreichend,dazu bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

Betrachtet man z.B. Eisen in klärschlammgedüngten Grasproben,so sind dort die Metallgehalte zum Teil sehr hoch und erreichen im Erntejahr 1971 bis zu 457 ppm. Das ist etwa 5 mal höher als in ungedüngtem Gras.Man kann vermuten,daß der zur Düngung verwendete Klärschlamm des Jahres 1971 ähnlich hohe Metallionenkonzentrationen aufwies wie der von mir untersuchte vom 19.9.1974 (11,7 g/kg).

Bei den meisten Elementen kann man aber nicht immer entscheiden,ob die Metallgehalte im Boden bereits natürlichen Ursprungs sind oder durch den Klärschlamm-auftrag eingeschleppt werden.Dies kann man wahrscheinlich besser durch Versuchsreihen in eng begrenzten Pflanzenbeeten nachweisen.

E. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Bedingungen für die atomabsorptionsspektrophotometrischen Bestimmungen der Elemente Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Quecksilber, Blei, Zinn und Zink an synthetischen Proben ermittelt und dann die Methode auf Gehaltsbestimmungen dieser Elemente in Proben aus der Umwelt angewendet.

Durch Erstellen von Eichkurven für die Metalle Silber, Aluminium, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Mangan, Blei und Zinn unter den Bedingungen der flammenlosen Anregung und für die Metalle Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn und Zink unter den Bedingungen der Flammenanregung wurden die linearen Meßbereiche erhalten. Denn die bei allen Untersuchungen der vorliegenden Proben eingesetzte Additionsmethode ist nur im linearen Bereich anwendbar. Die unterschiedliche Anregung sowohl in einer Acetylen/Luft-Flamme als auch in der Graphitrohrküvette hat den Zweck, das jeweils optimale Verfahren innerhalb der AAS zu finden.

Durch Ermittlung der Nachweisgrenzen für jedes der untersuchten Elemente konnte in Verbindung mit den Eichkurven der günstigste Meßbereich angegeben werden. Die bei der Bestimmung nach der Additionsmethode gefundenen relativen Standardabweichungen lagen zwischen 1,62 % für Zink und 6,69 % für Blei bei der Flammenatomisierung und zwischen 1,55 % für Silber und 5,84 % für Chrom bei der flammenlosen Atomisierung in der Graphitrohrküvette. Wegen der hohen Standardabweichung für die Bleibestimmung durch Flammenanregung wurde Blei nur flammenlos bestimmt, da hier die Standardabweichung nur

3,49 % betrug.

Da in der Regel bei allen Metallbestimmungen in den von mir analysierten Materialien ein naßchemischer Aufschluß notwendig war, wurde auch der Einfluß verschiedener dazu verwendbarer Säuren und Säurekonzentrationen auf die Höhe der Meßpeaks an synthetischen Proben untersucht. Neben anderen Aspekten ist auch unter diesem Gesichtspunkt der Meßpeakbeeinflussung ein Gemisch aus Salpetersäure und Perchlorsäure im Verhältnis 3 : 1 für unsere Zwecke zum Aufschluß am besten geeignet.

Bei den auf die oben angeführten Elemente untersuchten Umweltproben handelte es sich um Abwässer der Kläranlagen Marburg/Cappel, Kirchhain (Ohm) und Homberg (Efze), um Klärschlammproben aus Marburg/Cappel und Kirchhain (Ohm) und um Boden- und Pflanzenproben aus Rauisch-Holzhausen.

Die Abwasserproben wurden unvorbehandelt bis auf die Elemente Zinn und Zink, die in der Flamme bestimmt wurden, flammenlos in der Graphitrohrküvette atomisiert. Hierbei zeigte sich, daß zum Teil regionale Unterschiede der Metallgehalte in den Abwasserproben zu verzeichnen waren. Dabei lagen die Metallmengen in Abwässern des Marburger Raumes erheblich höher als bei denen aus Homberg (Efze).

Nach einer einfachen Filtration von Abwasserproben, die vom Einlauf der Kläranlage Marburg/Cappel stammten, zeigte sich eine deutliche Verringerung der Metallionenkonzentrationen des Filtrates. Daraus läßt sich ableiten, daß die Hauptmenge der Metalle an Schmutz- und Schwebstoffen adsorbiert wird und damit in den Klärschlamm gelangt. Nach der mechanischen Reinigung in der

Kläranlage wurden nämlich ungefähr die gleichen Metallmengen im Wasser gefunden wie nach der Filtration der Einlaufprobe. Im Schlamm des Sandfanges und des mechanischen Klärbeckens muß sich also der Hauptteil der Metalle befinden. Das bestätigen auch die von mir ermittelten, zum Teil sehr hohen Metallgehalte in diesem Abfallprodukt. Zum Aufschluß des Klärschlammes eignete sich am besten das oben angeführte Salpetersäure-/Perchlorsäuregemisch. Hierin lösten sich die Proben vollständig bis auf geringe Sandrückstände.

Die von den Kläranlagen den Flüssen wieder zugeführten Abwässer wurden ebenfalls untersucht. Die hierbei gefundenen Metallgehalte lagen immer erheblich unter den von der World-Health-Organization (WHO) für Rohwasser angegebenen Grenzwerten, sodaß die Güte der geklärten Abwässer bezüglich der Metallgehalte als sehr gut bezeichnet werden kann.

Der in großen Mengen anfallende Klärschlamm wird auch zur Düngung der Felder des Versuchsgutes Rauisch-Holzhausen, einer Außenstelle des Instituts für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der Universität Gießen, verwendet. Aus diesem Grunde wurden zunächst Bodenproben klärschlammgedüngter Felder untersucht. Zum Vergleich standen auch Bodenproben nicht klärschlammgedüngter Felder zur Verfügung. Die mit einer aus verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure bestehenden Extraktionslösung aufgeschlossenen Bodenproben wiesen sehr oft die höchsten Metallionenkonzentrationen in den schlammgedüngten Proben auf. Nicht immer aber konnte eine Beziehung zwischen aufgebrachter Klärschlammmenge und festgestellter Metallkonzentration hergestellt werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Elemente Cadmium, Chrom, Nickel und Zink mit zunehmender Bodentiefe zum Teil sogar erheblich abnehmen.

Die Untersuchung von Pflanzenproben, wie Rüben, Getreide und Gras, die ebenfalls aus Rauisch-Holzhausen stammten und auf Klärschlammgedüngten Feldern angebaut waren, zeigte in vielen Fällen steigende Metallionenkonzentrationen bei der Zunahme der aufgebrauchten Klärschlammmenge. Da der Zusammenhang zwischen Metallgehalt und Klärschlammdüngung schon bei den Bodenproben nicht immer eindeutig ausfiel, konnte von vorneherein nicht erwartet werden, daß die Korrelation zwischen Metallgehalt in Pflanzen und Klärschlammdüngung in jedem Fall signifikant sein würde. Es läßt sich also nicht immer entscheiden, ob die Hauptmenge der Metalle bereits durch die geologische Struktur des Bodens bedingt ist oder ob der zugeführte Klärschlamm ausschlaggebend ist. Bei einigen Metallen, wie z.B. Blei oder Eisen, ist eine Anreicherung in Pflanzen denkbar, die auch in einigen Fällen gefunden wurde.

So wurde für Blei in Rübenblättern etwa um den Faktor 20 höhere Gehalte als im Rübenkörper festgestellt. Dieser Anreicherungsfaktor ist signifikant höher als für andere Metalle, bei denen maximal eine Anreicherung im Blatt um den Faktor 10 vorlag. Daß diese Anreicherung durch Autoabgase bedingt sein muß, konnte anhand von Untersuchungen an Rübenblättern in verschiedenem Abstand von einer stark befahrenen Autostraße bestätigt werden. Der Bleigehalt verringerte sich bei im Abstand von 30 m genommenen Proben auf etwa die Hälfte gegenüber dem Gehalt in Rübenblättern aus unmittelbarer Straßennähe.

Interessant ist auch der Vergleich der Metallgehalte in Weizenkörnern, die auf schlammgedüngtem Boden gezogen waren, mit solchen aus biologisch-dynamischem Anbau, der auf künstliche Zusatzdüngung vollständig verzichtet.

Denn neben Nickel und Zinn konnten die toxischen Elemente Cadmium und Blei in den Proben des biologisch-dynamischen Anbaus nicht mehr nachgewiesen werden.

Diese Elemente werden anderen Äckern immer wieder durch Klärschlammdüngung zugeführt und von den dort wachsenden Pflanzen aufgenommen. Auch die Chrom- und Silbergehalte der biologisch-dynamischen Proben liegen erheblich unter denen des klärschlammgedüngten Weizens. Im Gegensatz dazu sind die Gehalte an Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink in der Regel in den biologisch-dynamischen Weizenproben höher.

Insgesamt gesehen läßt sich der Verlauf der untersuchten Metalle in der Kette Abwasser - Klärschlamm - Boden - Pflanze als noch nicht gesichert genug betrachten. Zur weiteren Absicherung wäre eine größere Probenzahl über einen längeren Zeitraum zu analysieren, was jedoch von einem einzelnen Bearbeiter nicht zu bewältigen ist.

F. Literaturverzeichnis

- 1) J.B.Willis, Endeavour 23 (117), 106 (1973)
- 2) T.Kempf u. M.Sonneborn, Z.Anal.Chemie 267, 267 (1973)
- 3) R.V.Coyne u. J.A.Collins, Anal.Chem. 44, 1093 (1972)
- 4) P.A.Ulucci u. I.Y.Hwang, Talanta 21, 745 (1974)
- 5) E.v.Boguslawski u. J.Debruck, D.Landw.Ges. 11, 264 (1972)
- 6) J.Debruck, Der landwirtschaftl.Betrieb S.5 (1972)
- 7) J.Debruck u. A.Vömel, Landw.Forsch. 27/I (1972)
- 8) W.K.Fischer, Tenside Detergents 12, 53 (1975)
- 9) A.Walsh, Spectrochimica Acta 7, 108 (1955)
- 10) R.Hatch u. W.Ott, Anal.Chem. 40, 2085 (1968)
- 11) J.D.Winefordner u. T.J.Vickers, Anal.Chem. 44,
151 R (1972)
- 12) K.Dittrich u. U.Zypan, Talanta 20, 126 (1973)
- 13) I.Y.Hwang et al., Anal.Chem. 45, 795 (1973)
- 14) J.D.Kerber et al., A A Newsletter 12, 104 (1973)

- 15) H.Massmann, Ang.Chemie 86, 542 (1974)
- 16) L.Amos u. J.B.Willis, Spectrochim.Acta 22, 1325 (1966)
- 17) K.Fuwa u. S.Vallee, Anal.Chem. 35, 942 (1963)
- 18) H.T.Delves, Analyst 95, 431 (1970)
- 19) B.V.L'vov, Spectrochim.Acta 17, 761 (1961)
- 20) H.Massmann, Spectrochim.Acta 23 B, 215 (1968)
- 21) F.J.Langmyhr u. Y.Thomassen, Z.Anal.Chemie 264, 122 (1973)
- 22) D.C.Manning u. F.Fernandez, A A Newsletter 9, 65 (1970)
- 23) J.W.Robinson u. D.K.Wolcott, Anal.Chim.Acta 74, 43 (1975)
- 24) G.F.Kirkbright u. P.J.Wilsin, Anal.Chem. 46, 1414 (1974)
- 25) E.Merck, Firmenschrift 1973 - Titrisole f.d. AAS-
- 26) A.W.Struempler, Anal.Chem. 45, 2251 (1973)
- 27) F.Balzer, Dissertation Marburg (1975)
- 28) H.Kaiser u. L.Specker, Z.Anal.Chemie 149, 46 (1956)
- 29) G.Stork, Dissertation Marburg (1964)

- 30) O.G.Koch u. G.A.Koch-Dedic, Handbuch der Spurenanalyse Teil 1 u. 2, 2. Aufl. 1974, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York
- 31) F.Bek, A A Newsletter 13, 47 (1974)
- 32) F.Vester, Das Überlebensprogramm, Kindler Verlag München 1972
- 33) M.J.Fishman u. D.A.Erdmann, Anal.Chem. 45, 361 R (1973)
- 34) R.R.Brooks u. L.E.Smythe, Anal.Chim.Acta 74, 35 (1975)
- 35) B.Welz u. E.Wiedeking, Z.Anal.Chemie 264, 110 (1973)
- 36) P.E.Paus, Z.Anal.Chemie 264, 118 (1973)
- 37) T.R.Gilbert u. A.M.Clay, Anal.Chim.Acta 67, 289 (1973)
- 38) F.J.Fernandez u. D.C.Manning, A A Newsletter 10, 65 (1971)
- 39) W.M.Barnard u. M.J.Fishman, A A Newsletter 12, 118 (1973)
- 40) A.Kuwata et al., A A Newsletter 10, 111 (1971)
- 41) M.Janssens u. R.Dams, Anal.Chim.Acta 70, 25 (1974)
- 42) B.M.Hansen u. H.Kußmaul, Vom Wasser, Verlag Chemie Weinheim 1973

- 43) S.Yasuda u. H.Kakiyama, Japan Analyst 23,406 (1974)
- 44) P.E.Paus, A A Newsletter 10,69 (1971)
- 45) U.Müller u. H.Windemann, Mitt.a.d.Gebiet d.Lebens-
mittelunters. u.Hygiene 63,485 (1972)
- 46) R.D.Olsen u. M.R.Sommerfeld, A A Newsletter 12,165
(1973)
- 47) M.J.Fishman, A A Newsletter 11,46 (1972)
- 48) H.L.Kahn, A A Newsletter 10,57 (1971)
- 49) D.Voyce u. H.Zeilin, Anal.Chim.Acta 69,27 (1974)
- 50) M.Dujmovic u. H.A.Winkler, Chemiker-Zeitung 98,
233 (1974)
- 51) J.C.Guillaumin, A A Newsletter 13,135 (1974)
- 52) J.C.Riner et al., A A Newsletter 13,129 (1974)
- 53) K.Mengel, Ernährung u. Stoffwechsel der Pflanze
4.Auflage 1972, Gustav Fischer Verlag Stuttgart
- 54) R.Zuber, Mitt.a.d.Gebiet d.Lebensmittelunters. u.
Hygiene 63,229 (1972)
- 55) R.Zuber et al., Analyst 93,42 (1968)
- 56) L.Favretto et al., A A Newsletter 12,101 (1973)

- 57) D.V.Brady et al.,A A Newsletter 13,118 (1974)
- 58) G.K.Pagenkopf et al.,Anal.Chem. 44,2248 (1972)
- 59) W.Holak,A A NEWSLETTER 12,63 (1973)
- 60) P.Haelen et al.,A A Newsletter 1,13 (1974)
- 61) Umwelt-Zeitschrift 4,30 (1974)
- 62) T.J.Gauje u. A.L.Page,A A Newsletter 13,131 (1974)
- 63) Z.A.Hinness et al.,A A Newsletter 13,146 (1974)
- 64) S.H.Omang,Anal.Chim.Acta 63,247 (1973)
- 65) F.A.J.Armstrong u. J.F.Uthe,A A Newsletter 10,
101 (1971)
- 66) C.A.Bache et al.,J.Agr.Food Chem. 21,607 (1973)
- 67) T.Kachuk u. F.D.Kuzina,J.Sci.Food Agr. 23,1183 (1972)
- 68) R.Schelenz u. J.F.Diehl,Z.Lebensm.Unters.Forsch.
151,369 (1973)
- 69) R.Schelenz u. J.F.Diehl,Z.Lebensm.Unters.Forsch.
151,153 (1973)
- 70) A.G.Roach et al.,Analyst 93,49 (1968)
- 71) W.A.Dewar,J.Sci.Food Agr. 18,68 (1967)

- 72) H.C.Giron, A A Newsletter 12,28 (1973)
- 73) W.Ölschläger, Landw.Forsch. 26,89 (1973)
- 74) E.N.Leonard, A A Newsletter 10,84 (1971)
- 75) R.Musche u. W.Lucas, D.Lebensmittelrundschau 6,227 (1973)
- 76) H.Woidich u. W.Pfannbauer, D.Lebensmittelrundschau 6,224 (1973)
- 77) K.Hermann, Ernährungs-Umschau 20,70 (1973)
- 78) B.Boppel, Z.Anal.Chemie 266,257 (1973)
- 79) G.Tölg et al., Z.Anal.Chemie 260,207 (1972)
- 80) U.Förstner u. G.Müller, Schwermetalle in Flüssen u. Seen, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1974
- 81) H.F.Perkins, Soil Sci. a. Plant Analysis 1,35 (1970)
- 82) S.Pawluk, A A Newsletter 6,35 (1967)

Meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Stork

danke ich für seine Hilfe und Anregungen
bei dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke
ich für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Am 3.2.1945 wurde ich als Sohn des Flieger-offiziers Karl Brandau und seiner Ehefrau Herta geb. Hardegen in Homberg/Efze geboren. Nach dem Besuch der Grundschule von 1951 bis 1955 und anschließend der Realschule in Homberg/Efze bis zur Mittleren Reife im Jahre 1961 wechselte ich zum mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium Melsungen, an dem ich im Februar 1966 das Abitur bestand. Vom 1. April 1966 bis zum 31. März 1968 absolvierte ich meinen Wehrdienst bei der Bundeswehr in Fritzlar.

Im Sommersemester 1968 begann ich an der Philipps-Universität Marburg/Lahn mit dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1972 legte ich die Diplomhauptprüfung ab und begann anschließend bei Herrn Prof. Dr. G. Stork mit meiner Diplomarbeit über das Thema "Spektroskopische Untersuchungen an Molybdänblau-komplexen".

Von April 1973 bis Juni 1975 entstand die vorliegende Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Stork.

